THESES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

pour obtenir

le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

Gérard BEINERT

Première thèse

Contribution à l'étude de l'action du mercure sur les organo-lithiens Application à la préparation de polymères organo-mercuriques

Deuxième thèse

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 28 février 1968 devant la Commission d'Examen :

MM.	H. BENOIT	Président
	J. PARROD	Examinateurs
Mme	M. BRINI	Examinateurs
M.	J. GOLE	Membre invité

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547012_0019

THESES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

pour obtenir

le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

Gérard BEINERT

Première thèse

Contribution à l'étude de l'action du mercure sur les organo-lithiens
Application à la préparation de polymères organo-mercuriques

Deuxième thèse

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 28 février 1968 devant la Commission d'Examen :

MM.	H. BENOIT	Président
	J. PARROD	Examinateurs
Mme	M. BRINI	Examinateurs
M.	J. GOLE	Membre invité

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE STRASBOURG

FACULTE DES SCIENCES

Doyen : Professeur J.H. VIVIEN

Doyens Honoraires : A. KIRRMANN, P. LACROUTE, H.J. MARESQUELLE, G. MILLOT

Ptofesseurs Honoraires : P. DE BEAUCHAMP, L. BOISSELET, H. CARTAN, G. CERF, C. CHABAUTY, A. CHRETIEN, J. DENY, Ch.EHRESMANN, M. FRECHET, H..GAULT, Melle S. GILLET, A. HEE, R. HOCART, A. KIRRMANN, G. LEMEE, P. L'HERITIER, A. LICHNEROWICZ, L. NEEL, Ch.SADRON, E. TERROINE, R. THIRY, H. VILLAT, H. WEISS, Et. WOLFF, J. YVON.

Maître de Conférences Honoraires : R. WEIL.

Professeurs :

H.J. MARESQUELLE	T.	Biologie végétale
A. ROUSSEL	T.	Calcul diff. et intégr. et théorie des fonctions
P. LACROUTE	T.	Astronomie
H. FORESTIER	T.	Chimie générale
J.H. VIVIEN	T.	Zoologie et Embryol. exp.
A. MAILLARD	T.	Physicochimie du Pétrole
S. GORODETZKY	T.	Phys. Gén. et Phys. nucl.
L. SACKMANN	T.	Mécanique des Fluides
J. BYE	T.	Chimie Physique
R. LOMBARD	T.	Chimie organique
Mle M. PEREY	T.	Chimie nucléaire
S. GOLDSZTAUB	T.	Minéralogie et Pétrographie
P. JOLY	T.	Biologie générale
H. BENOIT	T.	Physicochimie macromoléculaire
P. CUER	T.	Physique gén. et phys. corp.
G. MILLOT	T.	Géologie et Paléontologie
R. LECOLAZET	T.T.P.	Physique du Globe
H. SAUCIER	T.T.P.	Minéralogie
R. ROHMER	T.	Chimie minérale
Mle A. GAGNIEU	T.T.P.	Botanique
S. NIKITINE	T.	Physique générale
F. STUTINSKY	T.	Physiologie générale
B. WURTZ	T.T.P.	Chimie biologique
J. BRENET	T.	Electrochimie
G. OURISSON	T.T.P.	Chimie
A. COCHE	T.T.P.	Physique nucléaire
R. CERF	T.	Physique générale
J. FRENKEL	T.T.P.	Mathématiques
P. TAGLANG	T.	Physique
J.P. LONCHAMP	T.T.P.	Physique
A. DELUZARCHE	T.T.P.	Chimie
J.B. DONNET	T.T.P.	Chimie Physique
R. ARMBRUSTER	T.T.P.	Physique
A. ROCHE	T.T.P.	Physique du Globe
L. HIRTH	T.	Microbiologie

A. SIGOT	P.S.C.	Zoologie
J. COGNE	T.T.P.	Géologie
A. FUCHS	T.	Mécanique rationnelle
A. GALLMANN	T.T.P.	Physique
P. MIALHE	T.T.P.	Physiologie animale
J.P. EBEL	T.	Chimie biologique
J. PARROD	T.T.P.	Chimie
R. WEY	T.T.P.	Chimie
Mme D. MAGNAC	T.T.P.	Physique
M. DAUNE	P.S.C.	Physique
J.P. ADLOFF	T.T.P.	Chimie nucléaire
D. BERNARD	T.T.P.	Méthodes math. de la physique
M. ZISMAN	T.T.P.	Mathématiques
E. DANIEL	T.	Physique expérimentale
P. CHEVALIER	T.	Physique
J. GREMILLARD	T.T.P.	Mécanique des Fluides
P. CARTIER	T.	Mathématiques MPC
G. REEB	T.	Topologie
F. NORGUET	T.	Analyse sup.
R. CHAUVIN	T.	Psychophysiologie
J. WUCHER	P.S.C.	Physique
Mme M. BRINI	P.S.C.	Chimie
G. PERNY	P.S.C.	Physique
R. BARO	P.S.C.	Physique
H. DURANTON	P.S.C.	Botanique
R. WEISS	T.T.P.	Chimie
P. FEDERLIN	T.T.P.	Chimie
J. LERAY	P.S.C.	Physique
J.P. SCHWING	P.S.C.	Chimie
M. SIESKIND	P.S.C.	Physique
G. MONSONEGO	P.S.C.	Physique math.
P. GABRIEL	T.T.P.	Mathématiques
C. WIPPLER	T.	Physicochimie des Hts. Polym. Industr.
P.A. MEYER	T.T.P.	Mathématiques
G. WEILL	P.S.C.	Physique
J.M. BLOCH	T.	Chimie
A. CLAUSS	P.S.C.	Chimie
E. FOLLENIUS	P.S.C.	Zoologie
J. LUCAS	P.S.C.	Géologie
G. GLAESER	T.	Mathématiques
J.J. THIEBOLD	P.S.C.	Biologie animale

Professeurs Associés :

S.R. DE GROOT	Physique
K. VESELY	Physicochimie macromoléculaire
R. MARCHESSAULT	" "
G. LUMER	Mathématiques
R. MORIARTY	Chimie organique
J. AUSLANDER	Physique corpusculaire

Maîtres de Conférences :

H. DANAN	Physique
Mme WINTER Ch.	Physique
J.P. EBERHART	Minéralogie
Mme D. GAGNIANT . . .	Chimie
X. FERNIQUE	Mathématiques
J. STREITH	Chimie
J.H. WEIL	Chimie biologique
F. GAUTIER	Physique propédeutique
G. SUTTER	Physique électronique
D. FOATA	Mathématiques
J.L. VERDIER	Mathématiques
J.L. LEHN	Chimie
Cl. ROBERT	Physique
M. LACROUTE	Biologie végétale
M. GOUNOT	Botanique
J. PRADINES	Mathématiques
A. GIRARDIE	Biologie animale
F. BECKER	Physique mathématiques
J. DEHAND	Chimie minérale
Cl. GODBILLON	Mathématiques
M. KAROUBI	Mathématiques
A. MIGNOT	Mathématiques appliquées

Maîtres de Conférences Associés :

V. AVANISSIAN	Mathématiques
R.A. MACSY-WESTROP . .	Chimie organique
Ch. JEFFORD	Chimie organique

Secrétaire : G. SAINT-PE

A mes parents

A Monsieur Jacques PARROD

J'ai été accueilli au Centre de Recherches sur les Macromolécules par Monsieur le Professeur Ch. SADRON qui en était alors le Directeur.

Je n'oublie pas tout ce qu'il m'a appris aussi bien sur le plan scientifique que du point de vue humain. Qu'il veuille bien accepter ici l'hommage de ma respectueuse gratitude.

Monsieur le Professeur H. BENOIT, qui lui a succédé, a bien voulu m'accorder la même confiance, et m'a témoigné une constante bienveillance. Je suis heureux de pouvoir lui exprimer ici ma profonde reconnaissance.

Il m'est agréable de remercier Monsieur le Professeur J. PARROD, chef de la Section de Chimie, qui a dirigé l'ensemble de ces travaux. Son vaste expérience et ses encouragements constants m'ont permis de les mener à terme.

Mes remerciements s'adressent également à Madame M. BRINI, Professeur à la Faculté des Sciences, a qui je dois des déterminations chromatographiques en phase gazeuse et qui me fait l'honneur de participer à mon jury.

J'ai trouvé dans tous les laboratoires du CRM l'accueil le plus cordial, en particulier de la part de Monsieur P. REMPP, Directeur de recherche, chef adjoint de la Section de Chimie.

De nombreux collègues, chercheurs et techniciens, ont contribué à l'élaboration de mon travail. Parmi eux, je tiens à citer tout particulièrement Monsieur P. CALME pour les analyses qu'il a fait effectuer dans son service, Monsieur A. KOHLER pour ses conseils nombreux et avisés et Monsieur J. GUEGUEN qui a procédé aux fractionnements.

J'associe dans la même pensée Monsieur R. RUEFF, qui a préparé certains halogénures, Monsieur G. EICHLER pour son aide technique, Madame M. ESCHAWNI qui a participé à la synthèse d'organo-mercuriques et Mademoiselle S. ROESSER, secrétaire de la Section de Chimie dont le dévouement fut sans relache.

Monsieur le Professeur G. CHAMPETIER, Membre de l'Institut, mon parrain au CNRS, m'a fait le grand honneur de s'intéresser à mes recherches; qu'il veuille bien accepter l'expression de ma respectueuse et profonde gratitude.

J'ai été sensible à l'attention accordée à ce travail par Monsieur le Professeur J. GOLE et je lui suis reconnaissant d'avoir accepté d'être membre de mon jury.

INTRODUCTION

L'action des métaux alcalins sur les composés organo-mercuriques est bien connue; elle conduit simplement à l'échange des deux métaux et, à ce titre, est appliquée à la préparation d'organo-sodiques, qui ne sont pas accessibles, comme les organo-lithiens, par l'action d'un halogénure organique sur le métal; le sodium provoque essentiellement la réaction de Würtz.

Il semble, au contraire, que l'on n'aie pas tiré parti de son inverse, l'action du mercure sur les organo-alcalins, découverte par K.Ziegler en 1930, car depuis lors, à notre connaissance, elle n'a fait l'objet que d'une seule publication de ce même auteur et d'une mention dans un mémoire qui ne lui est pas exclusivement consacré.

Nous avons donc essayé de l'appliquer à des organo-lithiens types, l'alcalin étant lié à un atome de carbone primaire, secondaire, tertiaire ou aromatique. Le lithium a été choisi en raison de la solubilité de ses dérivés et de la facilité avec laquelle ils sont souvent préparés.

Nous avons pensé que l'échange du lithium contre le mercure se prêterait également à la synthèse de poly(organo-mercuriques), puisqu'il suffit en principe, pour parvenir à ce genre de combinaisons, de faire agir le mercure sur un organodi-lithien. Quelques poly(organo-mercuriques) ont déjà été entrevus; leur préparation consiste à faire réagir des ω,ω'-dihalogéno-alcanes sur un amalgame de sodium. Au cours de cette réaction, comme dans celle de Würtz, il est possible que le dérivé ω,ω'-disodo-alcane ait une existence fugitive, sa réactivité étant telle, qu'il réagit instantanément avec le mercure.

Notre travail présentera donc deux aspects: dans la première partie nous étudierons l'action du mercure sur les organo-monolithiens et dans la seconde, nous essayerons d'appliquer les enseignements acquis à la préparation de poly(organo-mercuriques).

ACTION DU MERCURE SUR LES ORGANO-MONOLITHIENS

A - TRAVAUX ANTERIEURS

La synthèse d'un composé organo-mercurique, par action du mercure sur un organo-lithien, a été signalée pour la première fois par ZIEGLER et COLONIUS en 1930 [1].

Ces auteurs ont constaté, que si l'on agite pendant deux jours une solution 0,45 N de butyl-lithium dans le cyclohexane avec un large excès de mercure, l'alcalinité de la solution disparaît; d'autre part, la phase organique prend l'odeur caractéristique du dibutyl-mercure. Ils ne l'ont pas isolé, m ais donnent comme confirmation de sa présence les observations suivantes :

La solution hexanique, chauffée avec du lithium, redevient alcaline. Sa teneur en organo-métallique, calculée à partir de cette alcalinité, est alors 0,25 N.

La phase mercurique, au contact de l'acide chlorhydrique dilué, dégage de l'hydrogène tandis que du chlorure de lithium passe en solution.

L'action du lithium sur les organo-mercuriques étant déjà connue grâce aux travaux de SCHLENK et HOLLY [2], Ziegler suppose qu'elle est réversible :

$$2\ RLi + Hg \rightleftarrows R_2Hg + 2\ Li\ (amalgamé)$$

Dans un dernier article [3], ZIEGLER décrit la préparation du dibenzyl-mercure par la même méthode. En agitant pendant 15 heures une solution 0,1 N de benzyl-lithium dans l'éther, il obtient le produit attendu avec un rendement de 5,9 %. La réaction n'est pas complète : il reste 0,06 mole/litre d'organo-lithien en solution. En calculant le rendement en dibenzyl-mercure isolé par rapport au benzyl-lithium effectivement disparu, on trouve 14,7 %.

Auparavant, SCHLENK et BERGMANN [4] avaient signalé une réaction différente. L'action du mercure sur le dilithio-1,2 diphényl-1,2 éthane et le diphényl-méthyl-sodium, conduit respectivement au stilbène et au tétraphényl-1,1,2,2 éthane.

$$C_6H_5\text{-}\underset{\text{Li}}{\text{CH}}\text{-}\underset{\text{Li}}{\text{CH}}\text{-}C_2H_5 + Hg \rightarrow C_6H_5\text{-CH=CH-}C_6H_5 + Li \text{ (amalgamé)}$$

$$2(C_6H_5)_2CH\text{-Na} + Hg \rightarrow (C_6H_5)_2CH\text{-CH}(C_6H_5) + Na \text{ (amalgamé)}$$

Ziegler rapproche de cette dernière réaction celle de l'échange des métaux, et suppose que les composés mercuriques $C_6H_5\text{-CH}\underset{\text{Hg}}{\diagdown\diagup}\text{CH-}C_6H_5$ et $(C_6H_5)_2\text{-CH-Hg-CH-}(C_6H_5)_2$ se forment intermédiairement. Ils ne peuvent pas être isolés car ils perdent rapidement leur mercure à la température ordinaire. Ziegler a essayé de vérifier son hypothèse en travaillant à - 80°C, mais à cette température les réactions ne se produisent plus.

La seule application de cette réaction que nous ayons trouvée figure dans une publication de TALALAEVA et KOCHESHKOV [5]. Ils observent la formation de diphényl-mercure par action du phényl-lithium sur le mercure. Il n'a pas été isolé, mais seulement caractérisé par un dérivé : le chloromercuri-benzène.

B - ETUDE DE LA REACTION

I - Généralités

Nous avons entrepris l'étude de l'action du mercure sur les principaux organo-lithiens. Ces derniers formés par action de Li sur un halogène ne sont jamais isolés à l'état pur. Nous nous

sommes contentés d'utiliser leurs solutions après les avoir filtrées, ce qui élimine totalement l'excès de métal, et partiellement l'halogénure de lithium. Le procédé de filtration le plus commode consiste à pousser la solution sous l'effet d'une légère pression d'argon, à travers un bouchon de laine de verre serré dans un tube. Le verre fritté n'est pas à conseiller, car il se colmate rapidement, dès que le volume de la solution est quelque peu important. Il va de soi que toutes les opérations qui concernent un organo-lithien sont effectuées sous atmophère d'argon et que l'humidité doit être exclue. Cela n'est pas toujours possible; en particulier, l'éther utilisé parfois comme diluant contient des traces d'eau, même s'il est distillé puis conservé sur fil de sodium. L'éther a aussi l'inconvénient de dissoudre notablement les chlorure et bromure de lithium, mais ces derniers ne sont pas gênants.

Nous utilisons toujours un énorme excès de mercure. L'amalgame en fin de réaction doit contenir au maximum de 0,5 % à 1 % de lithium, sinon la réaction, qui de toute manière est lente, risque de s'arrêter. Par exemple, avec le butyl-lithium normal, cela se produit lorsque l'amalgame contient 8 %. de lithium et avec le butyl-lithium secondaire pour 12 %..

Nous avons donc à envisager deux sortes de réactions :

1) $2\ RLi + Hg \rightleftarrows R\text{-}Hg\text{-}R + 2\ Li$ (amalgamé)

2) $2\ RLi + Hg \rightarrow R\text{-}R + 2\ Li$ (amalgamé)

C'est la première que nous avons surtout étudiée, cela dans le sens de gauche à droite, car généralisée aux organo-dilithiens, elle doit nous permettre de préparer des polyorgano-mercuriques). Nous nous sommes toutefois proposés de voir, à propos de quelques cas types, dans quelle mesure elle a lieu de

droite à gauche en continuant à nous placer dans les conditions expérimentales qui nous ont conduits aux organo-mercuriques. En particulier, la température sera toujours celle du laboratoire.

Quant à la deuxième réaction, nous avons établi qu'elle se produit assez généralement; cela montre que le produit de condensation R-R n'a pas pour origine, sauf exception, la décomposition d'un organo-mercurique hypothétique fugitif; il provient directement de l'action du mercure sur l'organo-lithien.

Pour préparer les organo-lithiens, il faut des quantités importantes de lithium. Celui du commerce est en cylindre ou en très fine suspension dans la vaseline. Celle-ci serait directement utilisable, mais le prix d'une dizaine de grammes est déjà prohibitif.

Pour nos expériences, il suffit qu'il soit en grains de 1 à 2 mm de diamètre. Nous l'avons mis nous-mêmes sous cette forme par le procédé classique :

50 g du métal en cylindre sont découpés grossièrement, puis placés dans un ballon de 1 l équipé d'un agitateur et contenant 500 cm^3 d'huile de paraffine. Après avoir éliminé l'air par un courant d'argon, on élève la température de quelques degrés au-dessus du point de fusion du lithium (F = 186°C). La vitesse de l'agitateur, qui jusqu'à présent était lente, est augmentée, de façon à ce que le métal se disperse en petites billes. Le chauffage étant interrompu, on maintient l'agitation vigoureuse jusqu'au refroidissement. Les petits grains sont filtrés sur un verre fritté N° 1.

L'huile de paraffine ne protège pas le lithium bien longtemps contre l'action de l'air; la préparation est donc conservée sous atmosphère d'argon. Lorsqu'on veut l'utiliser, il faut séparer le métal de la paraffine. Pour cela, on transvase

la quantité nécessaire du mélange dans le récipient qui servira pour la réaction. Sous argon, il est lavé à deux reprises avec du benzène ou de l'éther que l'on siphonne au moyen d'un tube comprenant un tampon de la laine de verre.

II - Dosage de l'organo-lithien

Si l'on se contentait de calculer la teneur en organo-lithien à partir de l'alcalinité totale de la solution, on risquerait d'introduire une erreur par excès, car le solvant contient souvent de petites quantités de lithine et de nitrure de lithium.

La méthode de dosage mise au point par GILMAN [6] permet de distinguer l'alcalinité qui provient de l'organo-lithien de celle des substances minérales. On opère de la manière suivante :

- Une prise d'essai de 1 à 2 cm^3 est agitée vigoureusement avec 10 cm^3 d'eau distillée ou d'alcool dilué. L'hydroxyde de lithium est dosée par l'acide chlorhydrique N/10. Un deuxième prélèvement est traité par 10 cm^3 d'une solution éthérée contenant 10 % de chlorure de benzyle. Il ne se produit pas une réaction unique car, si R-Li est l'organo-lithien, prennent naissance : $C_6H_5-CH_2-R$, R-R, $C_6H_5-CH_2-CH_2-C_6H_5$. Cependant, cette complexité importe peu, l'essentiel étant de transformer tout le lithium organique en chlorure neutre. Cette solution est maintenant traitée comme la première prise d'essai : la différence entre les deux titres donne la teneur en organo-lithien.

Nous avons constaté que la deuxième partie du dosage s'avère inutile lorsqu'on emploie le benzène ou l'éther de pétrole comme solvants; la solubilité de la lithine dans ces derniers est trop faible pour introduire une erreur appréciable.

Cette remarque n'est évidemment valable que si les solutions d'organo-lithiens sont bien filtrées ou décantées.

Avec les solutions éthérées, on ne peut se dispenser de l'action du chlorure de benzyle, car d'après nos essais, la lithine se dissout dans l'éther à raison de 0,9 %, ce qui correspond à $3,8 \cdot 10^{-4}$ mole/cm^3.

Par ailleurs, il faut prendre garde que l'éther, diluant du chlorure de benzyle, n'est pas suffisamment anhydre lorsqu'il est, comme d'habitude, conservé sur fil de sodium. Pour un dosage précis il vaut mieux le conserver sur de l'hydrure d'aluminium et de lithium ou bien le remplacer par le pentane [7].

III - Préparation d'organo-mercuriques R-Hg-R

1) Cas d'un radical R primaire

a) Radical alkyle normal : butyle : C_4H_9-, pentyle : C_5H_{11}-, hexyle : C_6H_{13}-, dodécyle : $C_{12}H_{25}$-.

L'organo-lithien est préparé de la manière habituelle par action d'une solution d'halogénure d'alkyle sur le lithium

$$R\text{-}X + 2\ Li \rightarrow R\text{-}Li + LiX$$

X = Cl ou Br

Nous ne donnons ici que quelques références importantes [8].

Le solvant qui convient le mieux est le benzène, car les dérivés lithiés des alcanes réagissent souvent avec l'éther [9],

$$C_2H_5\text{-}O\text{-}C_2H_5 + RLi \rightarrow C_2H_5OLi + RH + C_2H_4$$

Ils donnent aussi des composés d'addition insolubles et inutilisables pour nous, du type RLi, LiX [10].

En général ce sont les bromures qui conviennent. Il y a exception pour le bromure d'hexyle; il ne réagit pas avec le lithium, tandis que le chlorure, par contre, conduit au produit attendu.

Après réaction, un dépôt de couleur bleu-violacé s'accumule rapidement; les grains de lithium en excès ne flottent plus à la surface car, recouverts de leur halogénure, ils sont devenus plus denses.

La solution benzénique de l'organo-lithien est transvasée dans un flacon contenant du mercure, et l'ensemble, bien bouché, est fixé sur une machine à agiter "va-et-vient".

Quand la réaction est achevée, on décante la solution benzénique, lave à l'eau, sèche sur chlorure de calcium et filtre. Par distillation, on isole successivement le benzène, l'halogénure resté intact, l'organo-mercurique, et enfin une queue paraffinique. Cette dernière résulte de deux réactions parasites : celle de Würtz et celle de condensation entre l'organo-lithien et le mercure.

Les dibutyl-, diamyl-, et dihexyl-mercure sont redistillés. Conservés à l'abri de la lumière à - 5°C, ces trois produits restent stables quelques semaines.

Pour les caractériser, il est souvent commode de les transformer, par action du chlorure mercurique, en dérivés chloro-mercuriques, solides stables bien cristallisés :

$$R\text{-}Hg\text{-}R + HgCl_2 \rightarrow 2\ R\text{-}HgCl$$

La solution alcoolique de chlorure mercurique titrant de 10 % à 15 % est ajoutée, sous agitation, au dialkyl-mercure dissous à raison de 20 % dans l'éthanol. La réaction est quantitative. On filtre le chloromercuri-alcane, le fait cristalliser

dans l'éthanol, puis dans l'hexane bouillants. Les cristaux qui apparaissent lentement, souvent en plusieurs heures, sont filtrés, lavés à l'hexane et séchés. Ce sont des paillettes blanches aux reflets nacrés.

La purification du dilauryl-mercure s'effectue différemment, car il ne bout pas sans décomposition partielle. Après distillation du solvant et de l'halogénure d'alkyle, subsiste un résidu pâteux coloré en brun. On le dissout dans le benzène puis on le précipite par le méthanol. Il a maintenant l'aspect d'une cire blanche et inodore. Plusieurs dissolutions et précipitations successives n'améliorent pas ce résultat.

L'analyse élémentaire de cette cire montre qu'elle est un mélange de tétracosane et de dilauryl-mercure. La séparation de ces deux produits est difficile. Trois cristallisations dans l'hexane à - 25°C ont finalement conduit à un mélange contenant environ 15 % de paraffine.

En insistant dans cette voie, il est possible d'isoler le dialkyl-mercure pur, mais les pertes sont trop élevées pour que ce procédé soit retenu comme méthode de préparation. Ainsi, après 7 nouvelles recristallisations en solution diluée, nous avons isolé une centaine de mg de dilauryl-mercure, F = 40°C (bibliographie F = 41°C) - rendement infime.

Nous avons rassemblé certaines précisions expérimentales utiles dans le Tableau 1.

	Bromo-butane	Bromo-pentane	Chloro-hexane	Bromo-dodécane
Halogénure	68,5 g (1/2 mole)	75,5 g (1/2 mole)	30 g (1/4 mole)	24,9 g (1/10 mole)
Benzène	300 cm^3	300 cm^3	300 cm^3	200 cm^3
Lithium	8,3 g	8,5 g	5 g	3 g
Mercure	1 kg	1 kg	500 g	500 g
Température (lithien)	+ 10°C	+ 10°C	ambiante	80°C
Durée de la réaction (mercure)	18 h	18 h	48 h	7 jours
Rendement brut (a)	47 %	29 %	20 %	29 %
Rendement net (b)	33 %	18 %	12 %	2,8 %
Rendement du lithien	58 %	47 %	27 %	36 %
Rendement brut par rapport au lithien	81 %	62 %	74 %	80 %
Rendement net par rapport au lithien	57 %	38 %	44 %	10 %
Ebullition - Fusion	Eb_{20} =111°C	Eb_{11} = 135°C	Eb_{10-3} = 100°C	F = 40°C

a) calculé en assimilant le mélange organo-mercurique-paraffines à l'organo-mercurique pur

b) correspond à l'organo-mercurique pur effectivement isolé

Tableau 1

Analyses élémentaires

1) Chloromercuri-butane

C_4H_9HgCl	calculé % :	C	16,39	H	3,09	Hg	68,42
(F = 127°C)	trouvé % :	C	16,07	H	3,05	Hg	68,74

2) Chloromercuri-pentane

$C_5H_{11}HgCl$	calculé % :	C	19,55	H	3,61	Hg	65,30
(F = 125°C)	trouvé % :	C	19,58	H	3,60	Hg	65,87

3) Chloromercuri-hexane

$C_6H_{13}HgCl$	calculé % :	C	22,43	H	4,05	Hg	62,45
(F = 120°C)	trouvé % :	C	22,81	H	4,32	Hg	62,13

b) Radicaux substitués : benzyle : $C_6H_5-CH_2-$,
(éthyl-2)benzène :
$C_6H_5-CH_2-CH_2-$

Radical benzyle : Dans ce cas, la préparation de l'organo-lithien est plus délicate. L'action du lithium sur le chlorure de benzyle [1], ou le (bromo-2 éthyl-) benzène en solution éthérée, conduit exclusivement à la synthèse de Würtz. En solution dans le dioxanne, les rendements ne dépassent pas 1,5 % [11]. Une meilleure méthode consiste à cliver l'oxyde de benzyle dans le tétrahydrofuranne par le lithium [12].

$$C_6H_5-CH_2-O-CH_2-C_6H_5 + 2\ Li \rightarrow C_6H_5-CH_2Li + C_6H_5-CH_2-OLi$$

Nous décrirons cette préparation un peu plus loin.

On peut aussi utiliser comme produit de départ le dibenzyl-mercure, mais à côté du benzyl-lithium formé, subsiste de l'organo-mercurique qui perturbe la suite de la réaction.

D'autre part, les réactions qui font intervenir un organo-lithien [14], action du butyl-lithium sur le toluène par exemple, sont également à éliminer, car l'organo-lithien résiduel risque de donner avec le benzyl-lithium des organo-mercuriques dissymétriques.

Pour ces raisons, il nous a paru avantageux de faire appel à une méthode proposée par SCHLENK [15] et consistant à traiter le réactif de Grignard par le lithium :

$$C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}MgCl + 2\ Li \rightarrow C_6H_5\text{-}CH_2Li + LiCl + Mg$$

Le réactif de Grignard est filtré dans un flacon, puis on y ajoute du lithium en petits grains. Soigneusement bouché, ce flacon est agité mécaniquement. L'éther prend peu à peu une couleur rouge vif, simultanément apparaît un précipité noir de magnésium pulvérulent. La réaction semble achevée en une dizaine de jours.

La solution éthérée est siphonnée, au moyen d'un tube contenant un tampon de laine de verre, dans un deuxième flacon qui contient du mercure. On agite pendant 15 jours. Au bout de ce temps, la coloration de l'éther est atténuée. Elle disparaît instantanément au contact de l'air, lorsqu'on ouvre le récipient. On sépare la couche d'amalgame, ajoute de l'eau avec précaution, par petites quantités, pour éviter une réaction trop violente avec le réactif de Grignard encore intact. Après filtration, la solution est lavée à plusieurs reprises jusqu'à neutralité des eaux de lavage; finalement filtrée, séchée sur chlorure de calcium, filtrée à nouveau et distillée. La queue est un liquide

brun visqueux qui se prend en une masse cristalline à - 30°C. Celle-ci, placée dans un büchner en verre fritté N° 4, est essorée. Il reste sur le filtre des cristaux de dibenzyl-mercure. En renouvelant les mêmes opérations sur le filtrat, on recueille de nouvelles fractions d'organo-mercurique. Celles-ci sont réunies et cristallisées dans l'éthanol bouillant. Les aiguilles jaunes qui se déposent doivent être encore recristallisées deux fois avant que le dibenzyl-mercure ne perde toute coloration.

Remarquons que la dissolution du produit brut dans un solvant tel que le benzène ou l'hexane, suivie d'une précipitation par le méthanol, ne conduit qu'à un produit visqueux.

La méthode précédente étant longue, nous avons également préparé le benzyl-lithium par action de l'oxyde de benzyle en solution dans le THF sur le lithium.

Pour cela, il suffit d'ajouter lentement cette solution à une suspension de lithium. Dès que la réaction est amorcée, on abaisse la température à - 5°C.

Lorsqu'elle est terminée, on filtre, puis agite la solution avec le mercure. Son alcalinité ne décroît que très légèrement au cours de l'agitation.

Le THF est alors traité comme l'éther précédemment. Après distillation, il subsiste une huile dont les constituants essentiels sont de l'oxyde benzylique intact et de l'alcool benzylique produit par l'hydrolyse de l'alcoolate. Nous n'avons pas réussi à extraire de ce mélange le dibenzyl-mercure attendu. L'analyse élémentaire a d'ailleurs montré qu'il ne contient que 0,4 % de mercure organique.

Radical (éthyl-2)benzène : Le (lithio-2 éthyl)benzène est préparé comme le benzyl-lithium en passant par le réactif

de Grignard. On traite la solution éthérée de la même manière. Dans ce cas, l'huile laissée par la distillation de l'éther se prend également en masse à -30°C, mais le tour de main décrit plus haut ne réussit pas. Des tentatives de cristallisation ou de précipitation après remise en solution échouent. Pour cette raison, nous nous sommes contentés de vérifier la présence du diéthyl-2 phényl-mercure attendu en traitant le produit brut par le chlorure mercurique. La solution alcoolique de celui-ci est versée dans la solution alcoolique bouillante du produit brut (il est insoluble à froid). La solution est séparée de quelques gouttelettes d'huile, puis filtrée après refroidissement. Une dernière cristallisation dans l'alcool donne un produit parfaitement blanc.

Le Tableau 2 résume les opérations précédentes :

	Chlorure de benzyle	Oxyde benzylique	(Bromo-2 éthyl-) benzène
Halogénure	35 g (0,28 M)	-	37,2 g (0,2 M)
Oxyde benzylique	-	22,8 g (0,115 M)	-
Ether	1 l	-	800 cm^3
Tétrahydro-furanne	-	500 cm^3	-
Magnésium	6 g	-	5 g
Lithium	5 g	10 g	5 g
Mercure	1 kg	1 kg	1 kg
Température	ambiante	ambiante	ambiante
Durée de la réaction	3 semaines	3 semaines	3 semaines
Rendement brut (a)	10 %	traces	31 %
Rendement net (b)	4,6 %	-	-

(a) calculé en assimilant le mélange organo-mercurique -hydrocarbures à l'organo-mercurique pur.
(b) correspond à l'organo-mercurique pur effectivement isolé

Analyses élémentaires

1) Dibenzyl-mercure

$C_{14}H_{14}Hg$	calculé % :	C	43,92	H	3,69	Hg 52,40
(F = 110°C)	trouvé % :	C	44,27	H	3,84	Hg 52,03

2) (Chloromercuri-2 éthyl) benzène

C_8H_9HgCl	calculé % :	C	28,16	H	2,66	Hg 58,79
(F = 108°C)	trouvé % :	C	28,28	H	2,71	Hg 58,68

2) Cas d'un radical secondaire

Radical : butyl-2 : C_4H_9-, cyclo-hexyle : C_6H_{11}-
éthyl-1) benzène : $C_6H_5-\underset{|}{CH}-CH_3$
diphényl-méthyle : $(C_6H_5)_2CH$-

a) Radical butyl-2 : Le butyl-lithium secondaire est préparé par action du lithium sur le chlorure de butyle secondaire en solution dans l'éther de pétrole [15] ou le benzène bouillant; à froid, la réaction n'a pas lieu. La suite des opérations est la même que pour les dialkyl-mercure primaires normaux.

Le dibutyl-mercure secondaire, moins stable que son isomère primaire, est déjà altéré après une semaine, même à l'obscurité à - 5°C. A la température ordinaire, exposé à la lumière diffuse, sa décomposition est sensible après 24 heures. Il est stable quelques jours en solution benzénique. Néanmoins, le produit est distillable sans décomposition (Eb_{12} = 87°C).

Lorsqu'on fait agir, comme précédemment, le chlorure mercurique sur une solution de dibutyl-mercure secondaire, cette dernière se trouble. On la transfère dans une ampoule à décantation; le chloromercuri-2 butane se rassemble finalement en une couche inférieure liquide. Celle-ci est décantée, dégazée

sous pression réduite, puis sublimée dans un appareil d'usage courant à 95°C sous 5 . 10^{-5} mm Hg. Le chloromercuri-2 butane se dépose en couche cristalline sur la paroi froide.

b) Radical cyclo-hexyle : Le cyclo-hexyl-lithium peut être préparé indifféremment dans le benzène ou l'éther bouillant, à partir du chlorure de cyclo-hexyle. La formation d'une boue, réagissant très vivement avec l'eau, abaisse le rendement. Celui-ci ne s'améliore pas si l'on part de solutions plus diluées.

La solution de cyclo-hexyl-lithium est agitée avec le mercure, décantée, lavée à l'eau et séchée sur chlorure de calcium.

Après distillation du solvant, il reste un résidu liquide noir qui n'est pas purifiable par les moyens habituels. Nous nous sommes donc contentés de le traiter par le chlorure mercurique.

On le dissout à raison de 1 % dans l'alcool bouillant, ajoute la solution à 10 % de chlorure mercurique alcoolique, puis distille environ les 4/5 du solvant. Le chloromercuri-cyclo-hexane précipite pendant le refroidissement. Il est recristallisé deux fois dans l'alcool, mais les pertes sont importantes. C'est un produit instable.

c) Radical (éthyl-1)benzène : L'action de (chloro-1 éthyl-1)benzène sur le lithium conduit à la synthèse de Würtz. Nous avons donc essayé de préparer le (lithio-1 éthyl-1)benzène, par action du lithium sur le (chloromagnésio-1 éthyl-1) benzène, en procédant comme il est déjà décrit plus haut. La solution de l'organo-lithien est rouge foncé. Par action du mercure, la couleur vire à l'orange et une boue brun sale se forme. Après 15 jours d'agitation, l'éther est traité comme dans le cas du radical benzyle.

Le solvant est alors évaporé dans un cristallisoir. Il laisse un résidu de cristaux mêlés à de l'huile, que l'on sépare par filtration sur verre fritté.

Les cristaux sont recristallisés dans l'éthanol bouillant et le filtrat est distillé à 100°C sous 10^{-4} mmHg.

L'analyse élémentaire de ces produits montre qu'ils ne contiennent pas de mercure. Leur composition correspond à celle du diphényl-2,3 butane.

L'origine de ce diphényl-2,3 butane est double. Il s'en forme par une réaction secondaire lorsqu'on prépare le (chloromagnésio-1 éthyl-) benzène et par action du mercure sur le (lithio-1 éthyl-)benzène.

d) Radical diphényl-méthyle : Nous avons préparé le diphényl-méthyl-lithium dans trois solvants : l'éther, le benzène et le tétrahydrofuranne.

Ether : Le diphényl-méthyl-sodium peut être préparé par action du benzyl-sodium sur le chlorure de diphényl-méthyle. Une solution de benzyl-lithium réagit aussi avec cet halogénure, mais la réaction ne conduit pas au diphényl-méthyl-lithium.

Le chlorure de diphényl-méthyle en solution éthérée réagit avec l'amalgame de lithium à 0,6 %. Le produit de la réaction est le tétraphényl-1,1,2,2 éthane. Il ne se forme pas de dérivé mercurique.

Le tétraphényl-1,1,2,2 éthane a été isolé de la manière suivante : après réaction, l'éther et la suspension qu'il contient sont décantés. Le solvant est évaporé et le résidu dissous dans l'acétone. Cette solution filtrée est précipitée par l'eau. Le tétraphényl-1,1,2,2 éthane est recristallisé dans un mélange alcoolique contenant 25 % de benzène.

Benzène : Nous avons essayé de préparer le diphényl-méthyl-lithium en versant goutte à goutte une solution de chlorure de diphényl-méthyle dans une solution 0,83 N de butyl-lithium. La température s'élevant, il est nécessaire de plonger le récipient dans un bain d'eau glacée. Il se forme un précipité à réaction alcaline, insoluble dans l'éther de pétrole, le THF, l'éther. Vu que le diphényl-méthyl-lithium est soluble dans le THF, nous n'avons pas cherché à identifier ce précipité. Après distillation du solvant, il reste un résidu huileux contenant quelques rares cristaux. Il s'agit là de produits de condensation entre le chlorure de diphényl-méthyle et le butyl-lithium.

Tétrahydrofuranne : Nous avons préparé le diphényl-méthyl-lithium par action du naphtalène-lithium [16] dans le THF sur le diphényl-méthane. La formation de diphényl-méthyl-lithium est relativement lente : il faut agiter le mélange durant 4 jours. La coloration de cette solution est rouge intense; elle ne varie pas après 15 jours d'agitation avec le mercure. L'action du mercure sur le diphényl-méthyl-lithium n'aboutit pas au bis(diphényl-méthyl-)mercure.

Nous avons résumé dans le Tableau 3 quelques données expérimentales. Les rendements concernent l'organo-mercurique attendu.

Analyses élémentaires

1) Chloromercuri-2 butane

C_4H_9HgCl	calculé % :	C	16,39	H	3,09	Hg 68,42
(F = 127°C)	trouvé % :	C	16,60	H	3,76	Hg 68,05

2) Diphényl-2,3 butane

$C_{16}H_{18}$	calculé % :	C	91,37	H	8,63
(F = 125°C)	:	C	91,03	H	8,89
Inactif par mercure	:	C	89,79	H	8,80

	Chlorure de butyle sec.	Chlorure de cyclo-hexyle	(Chloro-1 éthyl-) benzène	Chlorure de diphényl-méthyle	Diphenyl-méthane
Halogénure	23,2 g (0,25 M)	53,3 G (0,45 M)	20 g (0,14 M)	4,37 g (0,022 M)	5 g (0,03 M)
Solvant	250 cm^3 benzène	500 cm^3 éther	200 cm^3 éther	100 cm^3 éther	30 cm^3 THF
Magnésium	-	-	4 g	-	-
Lithium	5 g	8 g	5 g	amalgame 0,6 %	-
Naphtalène-lithium	-	-	-	-	30 cm^3 N
Mercure	1 kg	800 g	500 g	-	50 g
Température (lithien)	80°C	35°C	ambiante	ambiante	ambiante
Durée de la réaction (mercure)	48 h.	15 j.	15 j.	1 h.	15 j.
Rendement brut (a)	15 %	9,5 %	0 %	0 %	0 %
Rendement net (b)	9,7 %	-	0 %	0 %	0 %
Rendement en lithien	41 %	27 %	-	-	-
Rendement brut-lithien (a)	37 %	25 %	0 %	0 %	0 %
Rendement net lithien (b)	24 %	-	0 %	0 %	0 %

(a) calculé en assimilant le mélange organo-mercurique-produits de condensation à l'organo-mercurique pur
(b) correspond à l'organo-mercurique effectivement isolé

Tableau 3

Dans le liquide, il reste du mercure, entraîné mécaniquement. Nous avons souvent constaté que le mercure très fin, qui se forme lors de l'agitation, traverse les filtres de porosité N° 4. Malgré sa densité, il ne peut être éliminé que par des centrifugations répétées.

3) Cas d'un radical tertiaire

Radicaux : butyle tertiaire : C_4H_9-,

cumyle : $C_6H_5 - \overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}$ -,

triphényl-méthyle : $(C_6H_5)_3C$-.

a) Radical butyle tertiaire : Nous avons préparé le tertio-butyl-lithium en solution dans trois solvants : THF, benzène, pentane. Dans l'éther se forme un précipité massif, combinaison d'addition avec LiCl, semblable à celle que l'on observe dans ce même solvant avec les halogénures d'alkyles primaires normaux.

THF : Le tertio-butyl-lithium s'obtient par action du chlorure de tertio-butyle sur le lithium. On doit modérer la réaction en abaissant la température à - 10°C.

Les solutions de tertio-butyl-lithium dans le THF sont d'aspect jaunâtre à brun sale. Filtrées et traitées par le mercure, leur coloration vire à l'orange. Après 7 jours d'agitation avec le mercure, la teneur en lithium organique a baissé d'environ 20 % . Elle reste constante après 15 jours d'agitation supplémentaire.

Le flacon est alors ouvert : au contact de l'air, la coloration disparaît. La solution, séparée du mercure, est agitée

avec de l'eau et les fractions organiques sont extraites par l'hexane, filtrées et séchées sur chlorure de calcium. Après distillation des solvants, reste un liquide visqueux jaune. Le produit est redissous dans le THF et soigneusement centrifugé pour éliminer le mercure métallique. Après avoir chassé à nouveau le solvant, reste un résidu visqueux qui ne contient pas de mercure.

Benzène : La préparation directe du tertio-butyl-lithium dans le benzène, par action du chlorure de tertio-butyle sur le lithium, échoue. Afin d'avoir une solution benzénique du lithien, nous avons commencé à préparer ce dernier dans le THF. On ajoute du benzène, puis on distille. Le THF passe d'abord (THF Eb = 66°C, benzène Eb = 80°C). L'opération est arrêtée lorsque du benzène pur distille. On le caractérise par son point d'ébullition et son indice de réfraction (THF n = 1,4040, benzène n = 1,5011).

De cette manière, nous avons obtenu une solution benzénique jaune, 1,54 N. Après 9 jours d'agitation avec le mercure, la concentration correspondait encore à 1,52 N. Il n'y a donc pas de réaction.

Pentane : Il est possible de préparer le tertio-butyl-lithium dans l'éther de pétrole bouillant, Eb = 28°C à 38°C [15]. Cette réaction est très capricieuse et les rendements souvent très bas. Une série d'essais dans le pentane en ébullition (Eb = 36°C) nous a fourni plusieurs solutions, dont la teneur en tertio-butyl-lithium se situait entre 0,10 et 0,15 mole/litre, ce qui correspond à un rendement de 20% à 30%. Après quelques jours d'agitation avec le mercure, l'alcalinité décroît. La solution, lavée à l'eau, séchée sur chlorure de calcium, filtrée puis distillée, laisse un résidu visqueux à

partir duquel nous n'avons pas réussi à isoler le dibutyl-mercure tertiaire. Traité par une solution alcoolique de chlorure mercurique, il ne donne pas de chloromercuri-butane tertiaire. Néanmoins, ce résidu contient un peu de mercure organique. En effet, pendant les essais de distillation sous vide élevé, nous avons recueilli quelques gouttelettes de mercure qui se déposaient dans le piège. En conclusion, il s'est formé des produits de condensation non identifiés, mais le dibutyl-mercure tertiaire ne se trouve qu'à l'état de traces.

b) Radical cumyle : En solution dans l'éther, le chlorure d'isopropyl-benzène réagit avec un amalgame de lithium à 0,6 %. Il ne se forme pas de dérivé mercurique. L'éther reste neutre et contient, après réaction, uniquement des produits de condensation. Si le phényl-diméthyl-lithium s'est formé, il n'a eu qu'une existence fugace, tels les organo-sodiques dans la synthèse de Würtz.

Le mélange d'une solution de naphtalène-lithium et de chlorure d'isopropyl-benzène dans le THF provoque une élévation de la température, sans que la couleur noirâtre du naphtalène-lithium ne change d'une manière appréciable. L'addition de mercure fait virer cette coloration au bleu-encre. Après 7 jours d'agitation, la couleur ne varie plus. Le flacon une fois ouvert, la solution se décolore; elle est traitée comme les précédentes.

Les produits cristallins abandonnés par le solvant sont placés dans un appareil à sublimer. La température est élevée progressivement jusqu'à 150°C, sous 0,1 mm Hg; le naphtalène se sublime. Le résidu est alors recristallisé trois fois dans l'éthanol bouillant. L'analyse élémentaire montre que c'est le diméthyl-2,3 diphényl-2,3 butane.

Analyse élémentaire

Diméthyl-2,3 diphényl-2,3 butane

$C_{18}H_{24}$	calculé % :	C	89,44	H	10,07
(F = 126°C)	trouvé % :	C	90,47	H	9,37

c) Radical triphényl-méthyle : Nous avons préparé le triphényl-methyl-lithium dans le THF et l'éther.

THF : Le triphényl-méthyl-lithium est préparé comme le diphényl-méthyl-lithium par action du naphtalène-lithium sur le triphényl-méthane. Ses solutions rouge intense ne réagissent pas avec le mercure.

Ether : Le chlorure de trityle en solution dans l'éther bouillant ne réagit pas avec le lithium. Par contre, à la température ambiante, cette solution 0,22 N entre en réaction avec l'amalgame de lithium à 0,8 %. On obtient une solution rouge 0,06 normale, ce qui correspond à un rendement de 27 %. Décantée, elle ne réagit pas avec le mercure, l'alcalinité ne varie plus en 5 jours.

Elle ne contient pas de dérivé mercurique. Pour le rechercher, on lave à l'eau la solution lithiée, sèche sur chlorure de calcium et filtre. L'éther laisse, après évaporation, un résidu qui ne contient pas de mercure. Par cristallisation dans l'heptane, on isole quelques cristaux d'hexaphényl-éthane (F = 142°C, bibliographie : F = 145-147°C).

4) Cas d'un radical aromatique

Radicaux : phényle : C_6H_5-, ortho-tolyle, méta-tolyle, para-tolyle : CH_3-C_6H_4-
para-éthyl-phényle : C_2H_5-C_5H_4-

Les organo-lithiens sont préparés par action des bromures d'aryle, en solution dans l'éther, sur le lithium. On modère la réaction en maintenant la température à 15°C. Les essais de préparation dans les hydrocarbures aliphatiques ou le benzène échouent. Nous nous sommes contentés de mesurer l'alcalinité totale des prises d'essais; les rendements en organo-lithiens indiqués dans le Tableau 4 sont donc systématiquement un peu trop élevés et, par conséquent, ceux en organo-mercuriques trop faibles.

L'action du mercure et le traitement de la solution sont menés comme avec les dérivés des radicaux primaires normaux. La seule différence consiste en fin d'opération à laisser évaporer l'éther dans un cristallisoir, cela pour éviter les projections qui se produisent dans ce cas particulier quand on le distille.

a) Radical phényle : L'éther laisse déposer des cristaux jaunes de diphényl-mercure souillés d'un liquide. Ils sont essorés, puis recristallisés dans l'éthanol bouillant.

b) Radical o-tolyle : Au cours de la réaction, une partie de l'o-ditolyl-mercure formé précipite. On dissout ce dernier dans de l'éther et traite la solution comme il est indiqué plus haut. Evaporé, l'éther laisse un dépôt de cristaux qui sont recristallisés deux fois dans l'éthanol bouillant.

c) Radical méta-tolyle : Les cristaux déposés par l'éther sont recristallisés deux fois dans l'alcool.

d) Radical p-tolyle : Le di-p-tolyl-mercure est filtré, puis purifié par trois cristallisations successives dans le benzène.

	Bromobenzène	o-bromotoluène	m-bromotoluène	p-bromotoluène	p-bromoéthyl-benzène
Halogénure	78,5 g (0,5 M)	20,3 g (0,14 M)	21,1 g (0,16 M)	20 g (0,12 M)	39,2 g (0,20 M)
Ether	500 cm^3	200 cm^3	200 cm^3	200 cm^3	200 cm^3
Lithium	9 g	3 g	3 g	3 g	3 g
Mercure	1 kg	500 g	500 g	500 g	500 g
Température (lithien)	15°C	15°C	15°C	15°C	15°C
Durée de la réaction (mercure)	24 h.	3 j.	48 h.	48 h.	3 j.
Rendement brut (a)	10 %	38 %	15 %	42 %	12 %
Rendement net (b)	3,1 %	30 %	12 %	7,4 %	10 %
Rendement en lithien	91 %	90 %	75 %	90 %	85 %
Rendement brut-lithien (a)	11 %	42 %	20 %	48 %	14 %
Rendement net-lithien (b)	3,2 %	33 %	15 %	8,2 %	12 %

(a) calculé en assimilant les produits déposés par le solvant à l'organo-mercurique pur

(b) correspond à l'organo-mercurique pur effectivement isolé

Tableau 4

e) Radical p-éthyl-phényle : L'éther évaporé laisse un magma cristallin. Après filtration, on redissout dans l'éther et laisse évaporer lentement. Les longues aiguilles de di-p-éthyl-phényl-mercure qui se forment sont filtrées avant la disparition complète du solvant.

Les données expérimentales sont rassemblées dans le Tableau 4.

Remarquons que dans tous les cas précédents, la réaction s'arrête, tandis que l'alcalinité des solutions reste appréciable; on arrive à un équilibre entre l'organo-lithien et l'organo-mercurique.

Analyses élémentaires

1) Diphényl-mercure

$C_{12}H_{10}Hg$	calculé % :	C	40,62	H	2,84	Hg	56,54
(F = 123,5°C)	trouvé % :	C	40,92	H	2,83	Hg	56,20

2) Di-ortho-, di-méta-, di-para-tolyl-mercure

$C_{14}H_{14}Hg$	calculé % :	C	43,92	H	3,69	Hg	52,36
(F = 106,5°C) ortho	trouvé % :	C	44,18	H	3,81	Hg	51,84
(F = 101,5°C) méta	trouvé % :	C	44,50	H	3,80	Hg	51,60
(F = 230°C) para	trouvé % :	C	44,66	H	3,77	Hg	51,64

3) Di-p-éthyl-phényl-mercure

$C_{16}H_{18}Hg$	calculé % :	C	46,77	H	4,42	Hg	48,82
(F = 111°C)	trouvé % :	C	46,59	H	4,47	Hg	48,78

5) Cas d'un radical naphtyle

Radicaux : naphtyl-1, naphtyl-2 : $C_{10}H_7$-

a) Radical naphtyl-1 : Une solution éthérée de bromo-1 naphtalène réagit à la température ordinaire avec le lithium. Elle devient violet-noir et se prend en masse par refroidissement. En abaissant la concentration à la moitié de sa valeur et en chauffant légèrement, on obtient à nouveau une solution homogène.

Lorsqu'on agite avec le mercure, l'action de celui-ci se poursuit pendant une semaine environ. La solution devient verte, et un précipité se sépare. Après décantation du mercure, on le filtre, le dissout dans le chloroforme et verse goutte à goutte dans le méthanol. Le nouveau précipité traversant les filtres, on le sépare par centrifugation (P_1) F > 350°C.

Le filtrat précédent réagit vivement avec l'eau. On lave, sèche sur chlorure de calcium, filtre, évapore l'éther. Le résidu est dissous dans le chloroforme, centrifugé, puis précipité par le méthanol. Le solide (P_2) est isolé par une nouvelle centrifugation, F = 220°C.

Les deux produits P_1 et P_2 sont colorés en brun. Obtenus par évaporation de leur solution chloroformique, ils ont l'aspect de paillettes biréfringentes. Leur composition ne correspond pas au dinaphtyl-mercure.

Les analyses élémentaires ci-dessous, que nous donnons à titre d'information, montrent que ce sont des mélanges dans lesquels figure pour une faible part du mercure organique.

Analyses élémentaires

P_1	trouvé % :	C	82,09	H	5,74	Hg 1,63
P_2	trouvé % :	C	86,16	H	6,30	Hg 3,20

P_1 et P_2 contiennent aussi du brome. Il s'agit de produits de condensation mal définis.

b) Radical naphtyl-2 : Le lithio-2 naphtalène est préparé en solution éthérée par action du bromo-2 naphtalène sur le lithium. La réaction est assez difficile à amorcer, il faut attendre une heure avant de voir apparaître une coloration rouge.

Après addition complète de l'halogénure, cette couleur est devenue lie de vin.

La réaction avec le mercure est lente; après 12 jours d'agitation 38 % du lithio-2 naphtalène ont réagi.

La solution est maintenant désactivée avec un peu de méthanol, décantée de l'amalgame et filtrée.

Le dinaphtyl-2 mercure recueilli sur le filtre cristallise dans le benzène, F = 240°C. Les pertes sont élevées. On les réduit en concentrant les eaux-mères et en recueillant les nouveaux cristaux qui se déposent.

Le filtrat est lavé avec de l'eau, séché sur chlorure de calcium et filtré. L'éther évaporé, il reste des cristaux d'halogénure et de dérivé mercurique qui peuvent être séparés par cristallisation fractionnée à partir de leur solution benzénique.

Nous avons rassemblé les données expérimentales dans le Tableau 5.

	Bromo-1 naphtalène	Bromo-2 naphtalène
Halogénure	104 g (0,5 M)	20,7 g (0,1 M
Ether	500 cm^3	1 l
Lithium	10 g	3 g
Température (lithien)	ambiante	ambiante
Durée de la réaction (mercure)	1 semaine	2 semaines
Rendement en lithien	80 %	80 %
Rendement par rapport à l'organo-lithien	produits de condensation P_1 = 2,1 g P_2 = 4,5 g	20 %

Tableau 5

En conclusion, l'action du mercure sur le lithio-2 naphtalène conduit au dinaphtyl-2 mercure, tandis que son isomère, le lithio-1 naphtalène, fournit seulement des produits de condensation.

Remarque : Le naphtalène-lithium, préparé par action du lithium sur une solution de naphtalène dans le THF [17], n'a pas d'action sur le mercure.

Analyse élémentaire

Dinaphtyl-2 mercure

$C_{20}H_{14}Hg$	calculé % :	C	52,80	H	3,10	Hg	44,09
(F = 240°C)	trouvé % :	C	53,10	H	3,25	Hg	43,50

Radical de l'organo-lithien	Solvant	Produits isolés	Rdt % par rapport au lithien
Butyle	Benzène	Dibutyl-mercure normal	64
Amyle	"	Diamyl-mercure "	62
Hexyle	"	Dihexyl-mercure "	74
Dodécyle	"	Didodécyl-mercure "	80(1)
Benzyle	Ether	Dibenzyl-mercure	10(2)
(Ethyl-2-)benzène	"	Diéthyl-2 phényl-mercure	-
Butyle second.	Benzène	Dibutyl-mercure secondaire	37
Cyclohexyle	Ether	Dicyclohexyl-mercure	-
(Ethyl-1-)benzène	"	Diphényl-2,3 butane	29(2)
Diphényl-méthyle	"	Tétraphényl-1,1,2,2 éthane	-
Butyle tertiaire	Pentane	Traces de tertio-butyl-mercure	-
Phényl-diméthyl-méthyle	THF	Diméthyl-2,3 diphényl-2,3 butane	33
Triphényl-méthyle	"	-	-
Phényle	Ether	Diphényl-mercure	10
o-tolyle	"	o-ditolyl-mercure	
m-tolyle	"	m-ditolyl-mercure	20
p-tolyle	"	p-ditolyl-mercure	41
p-éthyl-phényle	"	p-diéthyl-phényl-mercure	14
naphtyl-1	"	Produits de condensation	-
naphtyl-2	"	Dinaphtyl-2 mercure	20

(1) trop élevé, ce taux correspond à un mélange organo-mercurique et paraffine.

(2) par rapport à l'halogénure. Dans ces cas, nous n'avons pas dosé l'organo-lithien.

Tableau récapitulatif

6) Cas d'un macro-radical

a) Radical polyisoprényle : Le butyl-lithium en solution dans le benzène provoque la polymérisation de l'isoprène principalement en 1,4 cis. L'organo-lithien en cours de croissance n'est actif qu'à une seule extrémité de la chaîne.

L'isoprène est ajouté brutalement à une solution de butyl-lithium. Elle est agitée au moyen d'un barreau aimanté et maintenue à 20°C. Une heure plus tard on ajoute le mercure.

Après 8 jours d'agitation, le ballon est ouvert et la solution benzénique est siphonnée, lavée à l'eau, séchée sur chlorure de calcium, filtrée et distillée sous une pression de 300 mm Hg environ. Le résidu est alors chauffé progressivement à 70° C sous 10^{-4} mm Hg. Dans ces conditions, du dibutyl-mercure distille. Il provient de l'action du mercure sur le promoteur en excès.

Le nouveau résidu est dissous dans le benzène, centrifugé à 14 500 t/mn, puis précipité par le méthanol. Les traces de dibutyl-mercure qui pouvaient subsister restent en solution. Le précipité précédent est alors séché dans le vide. C'est un liquide vis queux, jaune clair, très instable. Quelques heures de repos à la température ordinaire suffisent pour qu'apparaisse un dépôt de gouttelettes de mercure. Cela montre tout au moins qu'un organo-mercurique s'est formé. En raison de son instabilité, nous n'avons pas cherché à l'étudier plus avant.

Les données expérimentales pour deux essais sont rassemblés dans le Tableau 6.

Isoprène	10 g	10 g
BuLi solut. 3/4 N	200 cm^3	10 cm^3
BuLi/isoprène (mole)	1/1	1/20
Benzène	200 cm^3	90 cm^3
Mercure	1 kg	100 g
Durée de la réaction	1 semaine	1 semaine
Produits de la réaction	oligomères liq. qui contiennent Hg	oligomères liq. qui contiennent Hg

Tableau 6

b) Radical polystyryle : Nous avons polymérisé le styrène en solution dans le THF et dans le benzène, dans des conditions telles que l'on obtienne des polymères de très petites masses moléculaires, cela afin de réduire l'importance relative des effets secondaires dûs aux impuretés du mercure.

Afin de comparer les masses moléculaires du polymère avant et après réaction avec le mercure, nous avons prélevé après chaque polymérisation une moitié de la solution. Ce prélèvement n'est désactivé qu'après réaction avec le mercure de l'autre moitié. En effet, la polymérisation n'étant jamais totale, il se pourrait qu'elle continue pendant l'agitation avec le mercure. Une augmentation éventuelle de la masse moléculaire du polystyrène traité par le mercure ne saurait donc être imputée à une durée de polymérisation plus longue.

Polystyryl-lithium en solution dans le THF

L'appareillage et la technique de préparation sont classiques. Le promoteur utilisé est une solution 0,5 N de naphtalène-lithium dans le THF. Pour obtenir des polymères de petites masses moléculaire, nous avons ajouté d'un bloc le styrène pur au promoteur refroidi au préalable à - 80°C.

De cette solution, revenue à la température ambiante, est prélevée une moitié qui servira de témoin, tandis que le reste est traité par le mercure. En 12 heures environ, la solution s'est désactivée. Le prélèvement initial et le résultat du traitement par le mercure sont précipités par le méthanol et séchés à 50°C durant 12 heures sous vide.

Les courbes de répartition de ces échantillons sont établies par chromatographie sur gel. Il n'y a pas de différence notable entre elles. Nous avons vérifié que la fraction traitée avec le mercure ne contient pas de métal.

Polystyryl-lithium en solution dans le benzène

Polystyryl-lithium actif à une extrémité de la chaîne

Le promoteur de polymérisation est le butyl-lithium en solution benzénique. On lui ajoute en un goutte à goutte rapide le styrène pur. Le ballon contenant le mélange est plongé dans un bain d'eau à 10°C.

Presque instantanément apparaît la couleur orange du polystyryl-lithium. Après 1 h 30, on prélève le témoin, ajoute le mercure au reste de la solution, et agite pendant 12 heures. La solution se décolore, tandis que l'aspect du témoin ne se modifie pas. En procédant comme dans le cas précédent nous avons

isolé deux polymères. La fraction traitée par le mercure ne contient pas de métal mais la chromatographie sur gel a montré que le polymère qu'elle contient maintenant a une masse moléculaire moyenne de 8 000 au lieu de 6 000 pour le témoin.

Par ailleurs, la polydispersité est passée de 1,19 pour le témoin à 1,21.

Polystyryl-lithium actif aux deux extrémités de la chaîne

Le promoteur de polymérisation est le dilithio-1,5 pentane, préparé dans l'éther; on ajoute une quantité connue de celui-ci à du benzène. Ce dernier se trouble, mais le dilithio-1,5 pentane ne précipite pas d'une façon appréciable. On opère ensuite comme dans le cas précédent.

Les résultats de la chromatographie sur gel sont les suivants :

Polymère témoin	Polymère traité par Hg
$\overline{M}_w$ = 4 300	$\overline{M}_w$ = 10 700
Polydispersité : 1,16	Polydispersité : 1,53

Le Tableau 7 résume quelques essais types.

Promoteurs	Napht.-lithium 20 cm^3	Butyl-lithium 0,61 N 33 cm^3	Dilithio-pentane 0,8 N 20 cm^3
Styrène	2 g	10 g	10 g
Solvant	THF 20 cm^3	Benzène 180 cm^3	Benzène 180 cm^3
Température de polymér.	- 80° C	10° C	10° C
Mercure	500 g	100 g	100 g
Durée de la réaction	12 h	12 h	12 h
$\overline{M}_w$ témoin	6 000	6 600	4 300
$\overline{M}_w$ traité Hg	6 000	8 000	10 700
Polydispersité	-	témoin : 1,19 traité : 1,21 Hg	témoin : 1,16 traité : 1,53 Hg

Tableau 7

IV - Action d'un organo-mercurique sur l'amalgame de lithium

1) Travaux antérieurs

Les dérivés organo-lithiés ont été préparés pour la première fois par SCHLENCK [2]. Il fait réagir le lithium sur une solution benzénique de dialkyl-mercure à 75° C.

$$R - Hg - R + 2\ Li \rightarrow 2\ RLi + Hg$$

Quelques années plus tard, HAGER apporte quelques modifications techniques [18].

Cette méthode de préparation a perdu une part de son intérêt, depuis que ZIEGLER [1] a montré que les organo-lithiés peuvent être obtenus directement, par action du lithium sur les halogénures organiques.

2) Etude de la réaction

Nous nous sommes placés dans les mêmes conditions que lors de l'étude des réactions inverses, car il nous importait de savoir si un état d'équilibre finalement atteint ne limitait pas nos rendements. La température est donc toujours celle du laboratoire et la concentration en organo-mercurique comparable à celle que l'on obtient après la réaction entre les dérivés lithiés et le mercure. Pour cette raison également, nous utilisons le lithium sous la forme de deux amalgames, dont les teneurs en alcalin sont respectivement de 2 % et 2 ‰, valeurs qui encadrent celles des amalgames couramment obtenus lors de l'action du mercure sur les organo-lithiens.

L'amalgame à 2 % est préparé en portant le mélange de lithium et de mercure à la température de 200° C. Cette opération est effectuée sous 10^{-2} mm Hg dans un autoclave en acier inoxydable. L'amalgame est un solide dur, difficilement détachable des parois. Pour cette raison, nous avons fait réagir les organo-mercuriques dans l'autoclave même.

L'amalgame pauvre en lithium est préparé plus facilement en agitant une solution benzénique de butyl-lihium normal avec le mercure. Après réaction, le benzène est décanté et l'amalgame, pâteux, lavé avec le solvant de l'organo-mercurique qui sera utilisé. Après 2 à 3 lavages, il ne contient plus de matières alcalines.

Notons qu'aucun de ces amalgames ne doit être considéré comme une seule phase. Il s'agit d'un mélange d'amalgames de

compositions différentes; amalgame à x % signifie seulement que 100 g de mercure contiennent globalement x g de lithium.

Les amalgames de lithium peu sensibles à l'oxygène peuvent être manipulés à l'air; mais il faut les préserver soigneusement de l'humidité.

Pour R, nous avons choisi les radicaux : butyle normal, butyle secondaire, butyle tertiaire, phényle, naphtyl-1 et 2.

L'action du mercure sur le tertio-butyl-lithium et le lithio-1 naphtalène n'ayant pas conduit aux organo-mercuriques attendus, nous avons préparé ces derniers par des méthodes classiques, en faisant réagir le chlorure mercurique sur le chlorure de tertio-butyl-magnésium [19] et le bromo-1 naphtalène sur l'amalgame de sodium [20].

a) Radical butyle primaire : Deux solutions benzéniques, contenant 20 % de dibutyl-mercure normal, sont agitées durant 5 jours avec les amalgames de lithium, respectivement à 2 % et 2 ‰. Ces solutions sont restées neutres. Il n'y a donc pas eu de réaction.

En solution dans le THF, le dibutyl-mercure normal n'a pas non plus d'action sur les amalgames. Pour le montrer, nous avons suivi la concentration du dibutyl-mercure dans la solution. Cela est moins commode que le dosage du butyl-lithium qui pourrait se former, mais dans ce cas, le THF réagissant rapidement avec l'organo-lithien, la solution restera neutre, qu'il y ait réaction ou non [21].

b) Radical butyle secondaire : En procédant comme dans le cas précédent, avec des solutions de dibutyl-mercure secondaire, il n'y a pas non plus trace d'organo-alcalin, après 5 jours d'agitation.

c) Radical butyle tertiaire : Deux solutions à 10 % de tertio-butyl-mercure dans le pentane contiennent, après 24 heures d'agitation avec les deux amalgames, du lithium organique. Dans ce cas, il y a donc réaction.

Le tertio-butyl-mercure a été préparé par action du chlorure mercurique sur le chlorure de tertio-butyl-magnésium. L'organo-mercurique est très fragile. Néanmoins, nous l'avons distillé plusieurs fois afin d'éliminer totalement le chlorure de tertio-butyle qui avait été utilisé pour préparer le réactif de Grignard. Nous avons vérifié l'absence de chlore par l'analyse élémentaire. L'organo-lithien contenu dans le pentane ne peut donc pas provenir du chlorure de tertio-butyle resté éventuellement intact.

d) Radical phényle : Dans ce cas, la réaction inverse est possible. En effet, lorsque l'on fait réagir le phényl-lithium sur le mercure, la réaction s'arrête quand 24 % à 25 % de l'organo-alcalin ont disparu. La couche mercurique contient alors globalement 0,4 ‰ de lithium.

Inversement, le diphényl-mercure réagit avec du mercure contenant 2 %, 2 ‰ et même 0,1 ‰ de lithium.

L'opération est réalisée avec des solutions éthérées de diphényl-mercure à 10 %. Après 24 heures, 50 % du diphényl-mercure a réagi. En insistant, on peut élever cette proportion jusqu'à la limite de 73 %, chiffre comparable à celui auquel on arrive en faisant réagir le mercure sur l'organo-lithien. Il s'agit donc bien d'un équilibre.

Il est remarquable que celui-ci ne soit pas sensiblement modifié, lorsqu'on remplace la couche de mercure qui a capté du lithium par un poids égal de mercure pur. Cela résulte

de la faible solubilité du lithium dans le mercure: 0,032 à 0,036 g pour 100 g à la température ordinaire [38]. Au delà de ce chiffre, on n'a pas affaire à un milieu homogène, mais à un mélange de solution saturée de lithium et d'amalgames inactifs.

La loi d'action de masse, appliquée à notre réaction d'équilibre :

$$2\ RLi + Hg \rightleftarrows R\text{-}Hg\text{-}R + Li \text{ (amalgamé)}$$

s'écrit alors :

$$\frac{(R - Hg - R)}{(R - Li)^2} = K$$

Remarque : Lorsque le phényl-lithium est préparé par action du bromo-benzène sur le lithium, la solution se colore toujours en rouge intense. Cela est dû au biphényl-lithium qui se forme simultanément. Par contre, au cours de l'action du diphényl-mercure sur l'amalgame de lithium, les solutions restent incolores.

e) Radical naphtyle

Radical naphtyl-1 : Une solution éthérée à 0,5 % de dinaphtyl-1 mercure n'a pas d'action sur les amalgames de lithium. Après 3 jours d'agitation, l'éther solvant est resté neutre.

Radical naphtyl-2 : Après 3 jours d'agitation d'une solution à 0,5 % de dinaphtyl-2 mercure avec les amalgames de lithium, l'éther contient du lithium organique. Le dosage alcalimétrique montre que 36 % de l'organo-mercurique a été transformé.

Remarque : Comme dans le cas du phényl-lithium, lorsque le lithio-2 naphtalène est préparé par action du bromo-2 naphtalène sur le lithium, les solutions sont colorées en rouge;

tandis que l'action du dinaphtyl-2 mercure sur l'amalgame de lithium n'entraîne aucune coloration.

V - Réaction de condensation

Nous avons recherché si, en dehors de la réaction d'échange des métaux, le mercure ne provoquait pas simultanément le simple arrachement du lithium selon la réaction :

$$2\ R + Li - Hg \rightarrow R - R + Li\ (amalgamé)$$

On se heurte d'emblée à une complication analytique; le produit R - R est déjà présent dans la solution d'organo-lithien, lorsque celle-ci a été obtenue par action du lithium sur un dérivé halogéné (Réaction de Würtz).

$$2\ R\ X + 2\ Li \rightarrow R - R + 2\ Li\ X$$

Il est donc nécessaire de doser R - R avant et après l'action du mercure. Par ailleurs, il faut s'assurer que l'organo-mercurique ne se décompose pas spontanément en donnant R - R :

$$R - Hg - R \rightarrow R - R + Hg$$

Nous nous sommes limités à quelques exemples types qui sont : le butyl-lithium normal, le butyl-lithium secondaire et le phényl-lithium. Nous n'avons pas fait cette étude pour les carbones tertiaires, puisque, dans ces cas, nous n'obtenons en général pas de dérivé organo-mercurique ou, lorsque ce dernier se forme à l'état de trace comme le tertio-dibutyl-mercure, il est tellement instable que les mesures deviennent aléatoires.

Pour doser l'hydrocarbure R - R éventuel, produit par action du mercure sur l'organo-lithien, nous avons procédé de la manière suivante :

Les solutions d'organo-lithiens étant préparées par les méthodes déjà décrites, on en prélève la moitié à titre de témoin, et traite le reste par le mercure. Les deux portions sont lavées à l'eau et séchées sur sulfate de magnésium. Dans ces solutions, nous opérons les prélèvements destinés au dosage de R - R. Rappelons que le solvant des butyl-lithium primaire et secondaire est le benzène, celui du phényl-lithium l'éther.

1) Butyl-lithium normal

La teneur en octane de nos solutions benzéniques est déterminée par chromatographie en phase gazeuse. Il faut auparavant éliminer le dibutyl-mercure qui risquerait de se décomposer dans la colonne. Il suffit de disposer à cet effet d'un tube de verre de 20 mm de diamètre, fermé à ses deux extrémités, coudé en son milieu et muni en cet endroit d'une tubulure destinée à être scellée et permettant le remplissage de l'une des branches d'une capacité de 50 cm^3 environ. On introduit, dans celle-ci, un petit barreau à agitation magnétique, puis 2,5 g d'iodure mercurique, ainsi que 20 cm^3 de la solution benzénique de dibutyl-mercure à 15 % environ, et enfin scelle l'appareil. Le dibutyl-mercure réagit, donnant l'iodomercuributane solide. Après réaction, la deuxième branche du tube est plongée dans l'azote liquide, de sorte que tous les produits volatils se condensent sur la paroi froide. On procède alors à un nouveau scellement, destiné à isoler cette partie de l'appareil; elle contient la solution prête pour la chromatographie.

Résultats : Teneur en octane de la solution témoin . . . . . 1,28 g/100 cm^3

Teneur en octane de la solution traitée par le mercure . . . 3,76 g/100 cm^3

Octane résultant de l'action du mercure . . . . . 2,48 g/100 cm^3

Stabilité du dibutyl-mercure normal

La teneur en dibutyl-mercure normal de la solution benzénique peut être suivie facilement par gravimétrie de son dérivé chloromercurique : Bien que ce dernier soit peu soluble dans l'alcool (0,63 % à 20° C), il faut néanmoins, afin d'égaliser les pertes, effectuer toutes les déterminations dans des conditions identiques. Connaissant par ailleurs la solubilité du chloromercuri-butane dans l'alcool, il est facile de corriger les valeurs trouvées.

Nous avons déterminé la teneur en dibutyl-mercure normal de notre solution en effectuant deux prélèvements dès la fin de la réaction du mercure sur le butyl-lithium (12 heures), et deux autres après 100 heures. Le benzène a été chassé sous 12 mm Hg et le résidu repris dans un volume déterminé d'alcool. Nous ajoutons ensuite un volume mesuré de solution alcoolique de chlorure mercurique. Le précipité formé est filtré, lavé avec une solution alcoolique saturée de chloromercuri-butane, séché et pesé. Le Tableau 8 résume les résultats d'un de ces dosages.

	Alcool solvant	Cl_2Hg sol. alc. 10 %	BuHgCl g
1er. prélèvement			
5 cm^3	40 cm^3	20 cm^3	1,0858
5 cm^3	40 cm^3	20 cm^3	1,0909
12 heures			
2e. prélèvement			
5 cm^3	40 cm^3	20 cm^3	1,0881
5 cm^3	40 cm^3	20 cm^3	1,0852
(100 heures)			

Tableau 8

L'écart le plus marqué (0,0057 g) correspond pour 100 cm^3 de solution benzénique de dibutyl-mercure normal à 0,02 % d'octane. Nous pouvons donc conclure que dans les conditions de l'expérience, le dibutyl-mercure normal est stable.

2) Butyl-lithium secondaire

Nous avons procédé comme dans le cas précédent en dosant la quantité de diméthyl-3,4 hexane par chromatographie en phase gazeuse après élimination du dibutyl-mercure secondaire.

Résultats : Teneur en diméthyl-3,4 hexane de la solution témoin . . . . . : 1,07 g/100 cm^3

Teneur en diméthyl-3,4 hexane de la solution traitée par le mercure . . : 3,69 g/100 cm^3

Diméthyl-3,4 hexane résultant de l'action du mercure . . . . . : 2,62 g/100 cm^3

Stabilité du dibutyl-mercure secondaire

La méthode appliquée au dosage du dibutyl-mercure normal n'est pas valable, car le chloromercuri-2 butane est soluble dans l'alcool. Par ailleurs, son point de fusion est voisin de la température ambiante. Pour ces raisons, c'est le mercure lui-même que nous avons dosé dans la solution par les méthodes classiques de l'analyse élémentaire.

Le prélèvement effectué à la fin de la réaction (12 heures) contenait 5,61 % de mercure : le second prélèvement 48 heures plus tard en contenait 5,74 %. La différence 0,13 % est de l'ordre des erreurs de dosage possibles. Elle correspond à 0,07 % de diméthyl-3,4 hexane. Le dibutyl-mercure secondaire peut donc être considéré comme stable pendant la durée des expériences.

3) Phényl-lithium

La quantité de biphényle qui se trouve mélangée à du diphényl-mercure est déterminée facilement en portant l'ensemble, placé dans un petit bécher, sous 15 mm Hg à la température ambiante. En effet, des essais préliminaires, réalisés avec des mélanges des deux substances en proportions connues, ont montré que, dans ces conditions, le biphényle se sublime, tandis que le diphényl-mercure demeure intégralement dans le bécher.

Résultats : Teneur en biphényle de la solution témoin . . . . . : 0,13 g/100 cm^3

Teneur en biphényle de la solution traitée avec le mercure . . . . . : 0,24 g/100 cm^3

Biphényle produit par action du mercure . . . . . : 0,11 g/100 cm^3

Stabilité du diphényl-mercure

Le diphényl-mercure est stable. Néanmoins, nous avons suivi la teneur en biphényle d'une solution en répétant chaque semaine le dosage précédent. Après un mois, les différences constatées étaient inférieures aux erreurs d'expériences.

Conclusions :

Le Tableau 9 résume les données expérimentales :

	Concentration des produits de la réaction en g pour 100 cm^3 de solvant		Rapport molaire hydrocarbure sur organo-mercurique
	Hydrocarbure	Organo-mercurique	%
Butyl-lithium n	2,48	13,9	49
Butyl-lithium sec.	2,62	9,0	81
Phényl-lithium	0,11	4,4	5,7

Tableau 9

Le composé R - R prend naissance en proportion considérable par action du mercure sur l'organo-lithien. Il ne provient pas de la décomposition d'un organo-mercurique formé intermédiairement et est trop instable dans les conditions expérimentales pour qu'on puisse l'isoler [3].

Par ailleurs, à côté des composés de formule R - R, figurent des produits de condensation que nous n'avons pas identifiés.

VI - Rôle du solvant

Il serait bon de préciser le rôle joué par le solvant dans la réaction d'un organo-lithien sur le mercure. Cette question se pose surtout à propos des organo-lithiens tertiaires que nous avons dû préparer dans le THF, et qui ne donnent pas l'organo-mercurique attendu. Cet échec est-il dû au solvant ou à l'organo-lithien lui-même? Pour élucider cette question, nous avons fait le choix de trois réactions : la première fournit l'organo-mercurique avec un bon rendement; dans la seconde, ce rendement est faible; la dernière consiste à préparer un organo-lithien tertiaire dans un solvant différent du THF.

1) Cas du butyl-lithium normal

Le butyl-lithium en solution dans le THF pur étant détruit en deux heures [21], nous l'avons employé en mélange avec le benzène.

Une solution benzénique de butyl-lithium est partagée en deux. A l'une des moitiés, on ajoute 20 % de THF, l'autre

faisant office de témoin. Ces deux solutions ont alors été traitées de la même manière. On constate que le THF abaisse de 50 % le rendement en dibutyl-mercure.

2) Cas du butyl-lithium

Une solution éthérée de benzyl-lithium a fourni près de 5 % de dibenzyl-mercure, alors qu'en solution dans le THF, le rendement n'est que de 0,3 %. Remarquons que ce dernier chiffre ne correspond même pas à un produit pur isolé, il est donné par le dosage du mercure organique contenu dans les produits de la réaction.

Le rendement de la réaction en milieu éthéré, calculé par rapport à l'halogénure mis en oeuvre, est bas pour deux raisons au moins : d'une part le rendement en benzyl-lithium est bas, et de l'autre le dibenzyl-lithium est en équilibre avec son dérivé mercurique.

3) Cas du butyl-lithium tertiaire

En solution dans le pentane ou le benzène, le tertio-butyl-lithium ne donne que des traces de ditertio-butyl-mercure. Il en est de même en solution dans le THF. On peut donc seulement dire que ce dernier ne favorise pas l'échange des métaux.

Rappelons que le ditertio-butyl-mercure est très instable; de plus en solution dans le pentane, il réagit avec l'amalgame de lithium pour donner un lithien.

Remarque : Sur les polystyryl-lithiens préparés en polymérisant le styrène à l'aide de naphtalène-lithium en milieu THF, le mercure reste sans action. Par contre, en solution benzénique, lorsqu'on traite le polymère actif obtenu par action du butyl-lithium ou du dilithio-1,5 pentane, le mercure provoque une réaction de couplage.

VII - Résumé de l'action du mercure sur les organo-monolithiens.

1) Echange des métaux : lithium organique remplacé par du mercure

Nos essais ont porté sur une vingtaine d'organo-lithiens. Les meilleurs résultats sont obtenus dans le cas où les radicaux fixés au lithium sont des alkyles normaux, cela en solution benzénique. Avec les premiers termes, les rendements en organo-mercuriques sont tels que la méthode doit être recommandée pour leur préparation. Quand le dialkyl-mercure tel le didodécyl-mercure n'est pas distillable, l'extraction de l'organo-mercurique du mélange de paraffines qui l'accompagne est difficile.

En solution éthérée, le benzyl-lithium et le (lithio-2 éthyl-)benzène conduisent aux dérivés mercuriques alors que le dibenzyl-mercure est facilement isolé à l'état pur. Nous avons dû nous contenter de prouver la présence du diéthyl-2 phényl-mercure, en préparant à partir du mélange des produits bruts son dérivé chloromercurique. Le dicyclohexyl-mercure non plus n'a pas été isolé, mais caractérisé par la formation de chloro-mercuri-hexane. Par contre, le dibutyl-mercure secondaire est obtenu avec un bon rendement. Le (lithio-1 éthyl-)benzène et le diphényl-méthyl-lithium ne conduisent pas à l'organo-mercurique attendu.

Si le lithium est lié à un atome de carbone tertiaire, on n'obtient pas d'organo-mercurique ou, comme c'est le cas avec le tertiobutyl-lithium, il ne s'en forme que des traces.

Quand le lithium est fixé sur un noyau benzénique, substitué ou non, la réaction avec le mercure conduit à

à l'organo-mercurique avec un rendement appréciable, limité par la réaction inverse.

L'action du mercure sur le lithio-1 naphtalène ne fournit pas le dinaphtyl-1 mercure, par contre le lithio-2 naphtalène réagit normalement et donne le produit attendu.

Le poly(isoprényl-)lithium réagit avec le mercure, mais l'organo-mercurique final est excessivement instable, alors que le polystyryl-lithium en solution benzénique conduit seulement à une réaction de condensation.

2) Réaction inverse : mercure organique remplacé par du lithium

Dans les conditions expérimentales employées, la réaction inverse, c'est-à-dire l'attaque de l'organo-mercurique par l'amalgame de lithium, ne se produit pas avec les dérivés mercuriques primaires normaux, secondaires, ou du naphtyl-1. Elle prend par contre place avec les dibenzyl-, diphényl- et dinaphtyl-2 mercure, et dans ces cas, on parvient finalement à un état d'équilibre où réactifs et produits figurent chacun en proportions notables. Quant au ditertio-butyl-mercure, il réagit avec l'amalgame de lithium, mais l'instabilité de cet organo-mercurique empêche de faire des dosages précis, de sorte que nous ne savons pas si l'équilibre est ou non très en faveur de l'organo-lithien. La dernière alternative semble plausible puisque nous n'avons pas réussi à préparer des dérivés mercuriques tertiaires à partir des lithiens correspondants.

3) Réaction de condensation

La réaction de condensation a lieu en série aliphatique avec un rendement important. Par exemple, quand 10 molécules de butyl-lithium primaire réagissent avec le mercure

pour donner 5 molécules de dibutyl-mercure, 5 autres molécules de butyl-lithium primaire se condensent en octane, Si l'on remplace le butyl-lithium primaire par le butyl-lithium secondaire, la condensation va porter sur 8 molécules d'organo-lithien. Enfin, lorsqu'il s'agit du phényl-lithium, la réaction de condensation n'affecte plus que 0,6 molécule sur 10.

4) Choix du solvant

Le choix du solvant dépend de trois facteurs : il faut évidemment qu'il ne réagisse pas avec l'organo-lithien, qu'il soit utilisable pour la préparation de ce dernier et enfin, qu'il n'inhibe pas l'action du mercure. Pour ces raisons, en série aliphatique, nous nous sommes limités à l'emploi du benzène ou du pentane : l'éther réagit avec les lithio-alcanes. En série aromatique, pour le benzyl-lithium, les (lithio-1 éthyl-) benzène, par contre, l'éther convient parfaitement. Le THF est à éviter. Nous n'avons pas pu éclaircir le rôle qu'il joue lorsque l'organo-lithien est tertiaire, puisque la réaction ne réussit pas non plus dans le pentane. Son effet peut être tenu pour nuisible en général. Il fait échouer l'action du mercure sur le benzyl-lithium, abaisse le rendement de la réaction avec le butyl-lithium primaire et empêche la réaction de condensation des diphényl- et polystyryl-lithium.

En résumé, nous pouvons tirer la règle suivante : l'organo-lithien conduit à un dérivé mercurique lorsque l'alcalin est lié à un atome de carbone primaire, secondaire ou aromatique. Cependant lorsque le carbone est secondaire il ne doit porter aucun substituant phényle. La réaction ne se fait

pas non plus avec le lithio-1 naphtalène ou lorsque l'alcalin est lié à un atome de carbone tertiaire.

La réaction de condensation se fait même si l'organo-mercurique auquel on parvient est stable. L'hydrocarbure ne provient donc pas de la décomposition de ce dernier, mais bien d'une réaction particulière entre le mercure et l'organo-lithien.

A la vue de ces résultats, il semble sage, lorsqu'on veut obtenir des poly(organo-mercuriques), de se limiter à la série aliphatique primaire et, éventuellement, d'essayer le dilithio-benzène et l'α,α'-dilithioxylène.

Quoique la réaction donne de bons rendements avec le butyl-lithium secondaire, nous écartons ce genre de polymères, parce que l'organo-mercurique est encore moins stable que dans la série normale.

* * *
* * * *

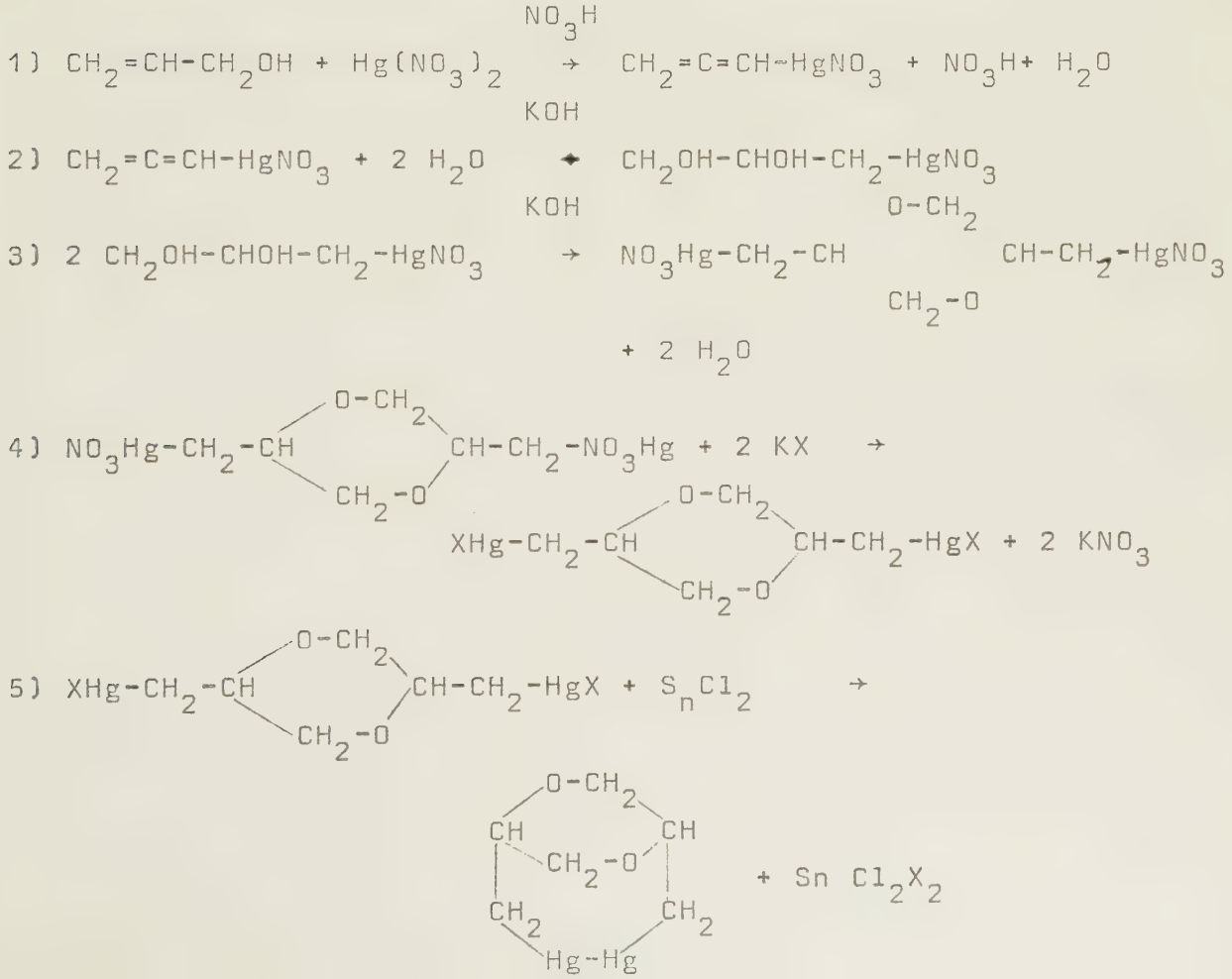
ACTION DU MERCURE SUR LES ORGANO-DILITHIENS

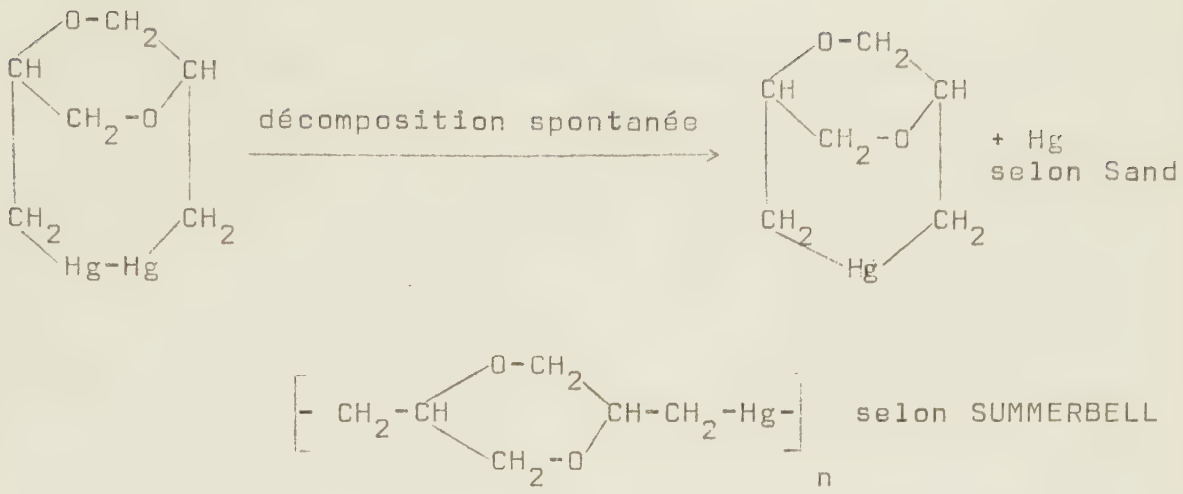
A - TRAVAUX ANTERIEURS

L'action du mercure sur les dilithio-ω,ω'-alcanes n'avait jamais été étudiée, mais un très petit nombre de publications mentionnent des polymères organo-mercuriques. La plus ancienne est due à SAND en 1900. Dans une série de trois articles [22], il décrit la préparation du poly(diméthyl-2,5 p-dioxanne-mercure) mais sans reconnaître la nature polymérique de celui-ci.

C'est en 1955 seulement que SUMMERBELL [23] montre que la formule cyclique attribuée au produit par Sand est erronée, et qu'en fait il s'agit d'un polymère de masse moléculaire 5 000; elle correspond à 16 motifs élémentaires.

Nous écrivons ci-dessous la suite des réactions :



6) 

En 1913, BRAUN [24] cherche à préparer des organo-mercuriques cycliques. Pour cela, il fait réagir le diiodo-1,4 butane et le diiodo-1,5 pentane sur l'amalgame de sodium. A la place du cyclo(tétra-) et cyclo(pentaméthylène-mercure) attendu, il obtient des produits qui ne sont pas distillables. Pour cette raison, Braun suppose qu'il s'est formé des polymères de formule $[-(CH_2)_4-Hg-]_n$ et $[-(CH_2)_5-Hg-]_n$.

Reprenant ce travail, HILPERT [25] obtient un mélange d'huile, de cristaux et d'une poudre amorphe. Après purification, il attribue à ces différentes fractions les formules respectives :

cristaux : $[(CH_2)_5-Hg-]_n$ orthorombiques
poudre : $[(CH_2)_5-Hg-]_4$
huile : $[(CH_2)_5-Hg-]_6$

$n < 2$

Les masses moléculaires de ces produits ont été déterminées par cryométrie pour les cristaux et par ébulliométrie pour la poudre et l'huile. Comme elles s'éloignent beaucoup des masses moléculaires théoriques, par exemple pour les cristaux 370 à 330 trouvé contre 270 calculé, les auteurs pensent pouvoir expliquer cet écart en avançant l'hypothèse d'un phénomène d'association. La poudre et l'huile ne seraient donc pas des polymères au sens propre du terme, mais des sortes d'agrégats de cycles $\left[-(CH_2)_5-Hg\right]$.

Cette hypothèse a d'ailleurs été rejetée par BRAUN[26], qui affirme à nouveau que le cyclopentaméthylène-mercure doit être distillable, alors que les cristaux ne le sont pas.

Plus récemment, des apports originaux sont dûs à D. MARTIN[27]. Il prépare ses produits de la même manière en faisant réagir les dibromo- et diiodo-1,5 pentane et -1,6 hexane sur l'amalgame de sodium à 80° C. Ses conclusions sont différentes. Les cristaux sont les dimères du cyclopenta- et cyclohexaméthylène-mercure. Obtenus en concentrant leur solution benzénique, leur masse moléculaire et le résultat de l'analyse élémentaire font supposer qu'ils retiennent du benzène de cristallisation et l'amènent à leur attribuer les formules :

$$\left[(CH_2)_5-Hg\right]_2 \cdot \frac{1}{2}\ C_6H_6$$

$$\left[(CH_2)_6-Hg\right]_2 \cdot \frac{1}{2}\ C_6H_6$$

Par contre, il confirme par une étude de diagrammes de Rayons X la structure cristalline avancée par Hilpert.

Les poudres sont des polymères, dont la masse molécu-

laire, mesurée par diffusion de la lumière dans le bromobenzène , est de l'ordre de 100 000.

Quant aux huiles, elles ne diffèrent guère des cristaux et sont essentiellement le dimère souillé de solvant qui empêche la cristallisation.

Tous les travaux cités plus haut concernent des poly(organo-mercuriques) vrais, c'est-à-dire que le mercure est inclus dans la chaîne moléculaire principale.

On peut préparer des poly(organo-mercuriques) réticulés insolubles en polymérisant le divinyl-diphényl-mercure [28].

Enfin, citons pour mémoire des polymères dont le mercure est fixé sur des chaînons latéraux. Ils sont obtenus soit en polymérisant le vinyl-diphényl-mercure, l'acrylate et le méthacrylate de diphényl-mercure [28], soit en greffant un composé mercurique sur un polymère déjà formé. Par exemple, le diphényl-mercure réagit avec les doubles liaisons du polybutadiène [29] et l'acétate mercurique se fixe sur les polymères vinyliques et divinyliques aromatiques [30].

Un polymère d'un genre particulier a été préparé par BRODERSON [31]. Nous le citons, car le produit obtenu, le poly(diacétyl-hydrazine-mercure), $\left[-Hg-Hg-N(COCH_3)-N(CO-CH_3)-\right]_n$ contient des liaisons mercure-mercure, fait exceptionnel en chimie organique.

B - ETUDE DE LA REACTION

1) Introduction

La réaction d'échange des métaux entre un organo-monolithien et le mercure, appliquée à un organo-dilithien, devrait engendrer des cycles, petits ou grands. Mais, la présence d'impuretés rend inévitable la formation de molécules linéaires. Sous cette réserve, nous écrirons la réaction :

$$n\ Li\text{-}R\text{-}Li + Hg \rightarrow (-R\text{-}Hg-)_n + 2\ n\ Li(amalgamé)$$

Dans le polymère $(-R\text{-}Hg-)_n$, nous devons également prévoir des groupes -R-R- qui proviennent de la réaction de couplage mise en évidence plus haut. Disons tout de suite que pour R = $-(CH_2)_4-$ et $-(CH_2)_5-$, elle est moins importante qu'il n'était prévisible. A condition de se limiter à des radicaux -R- aliphatiques primaires normaux, la réaction inverse n'est guère à redouter.

Voyons quelles peuvent être les impuretés et leurs effets parasites. Nous avons fait réagir avec le mercure la solution au sein de laquelle un dibromo-alcane a été traité par le lithium. Or, la substitution du lithium à l'halogéne n'est pas totale et s'accompagne partiellement de la réaction de Würtz. Enfin, l'éther n'est pas parfaitement anhydre. Nous indiquons ci-dessous quelques réactions auxquelles on doit s'attendre :

1) $Br\text{-}R\text{-}Br + 2\ Li \rightarrow Br\text{-}R\text{-}Li + LiBr$

2) $Br\text{-}R\text{-}Br + 4\ Li \rightarrow Li\text{-}R\text{-}R\text{-}Li + 2\ LiBr$

3) $Li\text{-}R\text{-}Li + H_2O \rightarrow Li\text{-}R\text{-}H + LiOH$

4) $Li\text{-}R\text{-}Li + 2\ H_2O \rightarrow H\text{-}R\text{-}H + 2\ LiOH$

Les monolithiens résultant de (1) et (3) vont concourir à la terminaison des chaînes polymercuriques, tandis que (2) introduira des irrégularités. Toutes ces modifications par rapport à la formule idéale $(-R-Hg-)_n$ se traduisent à l'analyse par un défaut de mercure.

La méthode de dosage de l'organo-alcalin ne permet pas de distinguer le monolithien du dilithien. Tant que le rendement, exprimé en dilithien, est inférieur à 50 %, on ne peut même pas affirmer que ce dernier est obtenu. La preuve qu'il existe effectivement dans la solution est apportée par les polymères organo-mercuriques.

II - Préparation de dilithio-ω,ω'-alcanes

Les dilithio-ω,ω'-alcanes sont préparés en solution éthérée par action des dibromo-ω,ω'-alcanes sur le lithium [32]

$$Br-R-Br + 4\ Li \rightarrow Li-R-Li + 2\ LiBr$$

Les quantités de réactifs mis en oeuvre sont les suivantes :

dibromure : 1 mole
éther . . : 1 l à 1,5 l
lithium . : 30 g (4 moles = 28 g)

Le lithium est placé dans un ballon de 1 l à trois tubulures équipé d'un agitateur, d'une ampoule à brome et d'un tube plongeant contenant un tampon en laine de verre qui fait office de filtre. L'air étant remplacé par l'argon, on lave le lithium en introduisant du solvant pur, puis on l'évacue par le tube plongeant, en augmentant de quelques centimètres de mercure la pression de l'argon à l'intérieur du ballon.

Les monolithiens résultant de (1) et (3) vont concourir à la terminaison des chaînes polymercuriques, tandis que (2) introduira des irrégularités. Toutes ces modifications par rapport à la formule idéale $(-R-Hg-)_n$ se traduisent à l'analyse par un défaut de mercure.

La méthode de dosage de l'organo-alcalin ne permet pas de distinguer le monolithien du dilithien. Tant que le rendement, exprimé en dilithien, est inférieur à 50 %, on ne peut même pas affirmer que ce dernier est obtenu. La preuve qu'il existe effectivement dans la solution est apportée par les polymères organo-mercuriques.

II - Préparation de dilithio-ω,ω'-alcanes

Les dilithio-ω,ω'-alcanes sont préparés en solution éthérée par action des dibromo-ω,ω'-alcanes sur le lithium [32]

$$Br-R-Br + 4\ Li \rightarrow Li-R-Li + 2\ LiBr$$

Les quantités de réactifs mis en oeuvre sont les suivantes :

dibromure : 1 mole
éther . . : 1 l à 1,5 l
lithium . : 30 g (4 moles = 28 g)

Le lithium est placé dans un ballon de 1 l à trois tubulures équipé d'un agitateur, d'une ampoule à brome et d'un tube plongeant contenant un tampon en laine de verre qui fait office de filtre. L'air étant remplacé par l'argon, on lave le lithium en introduisant du solvant pur, puis on l'évacue par le tube plongeant, en augmentant de quelques centimètres de mercure la pression de l'argon à l'intérieur du ballon.

Après deux à trois lavages, le tube est remplacé par un réfrigérant à reflux. La réaction est amorcée en ajoutant 1 cm^3 de la solution de dibromure à la petite quantité d'éther sur laquelle flotte le lithium. Contrairement à ce que l'on recommande pour la préparation des réactifs de Grignard, l'agitation doit commencer aussitôt. La solution se trouble rapidement. Le ballon est alors entouré d'un mélange réfrigérant à - 20° C et le reste du dibromure est ajouté goutte à goutte.

Une fois cette addition achevée, la température est encore maintenue durant 30 minutes à - 20° C. On laisse décanter une nuit, puis on siphonne la solution dans un récipient rempli d'argon. Il est inutile de filtrer, car moyennant quelques précautions, le dépôt insoluble n'est pas entraîné, à part quelques particules qui ne gênent d'ailleurs pas pour la suite des opérations.

La solution de dilithien doit être utilisée sans tarder, car dans les jours qui suivent se forme un précipité abondant de composés d'addition de l'organo-monolithien avec l'éther et le bromure de lithium [9]. Pour cette raison, nous avons essayé de remplacer l'éther par un autre solvant. Les essais ont été notamment effectués sur le dibromo-1,5 pentane.

Essais d'autres solvants :

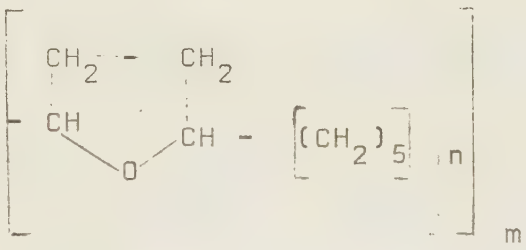
1) Hydrocarbures : Dans le benzène, l'hexane et le cyclohexane, même bouillants, aucune réaction n'a lieu.

Par ailleurs, le remplacement du dérivé dibromé par le dichloro-1,5 pentane ne donne pas de meilleur résultat, en opposition avec les dérivés monohalogénés aliphatiques par exemple.

2) THF : à - 20° C, 46 g (0,2 M) de dibromo-1,5 pentane, en solution dans 250 cm^3 de THF, réagissent avec 7 g de lithium, en formant un abondant précipité gélatineux. Celui-ci est séparé par centrifugation, traité par l'eau, puis lavé au méthanol. Après séchage, on dissout dans le toluène bouillant, filtre à chaud et précipite par le méthanol. Une poudre blanche se dépose, que l'on filtre. Sa composition centésimale correspond à la formule $C_{29}H_{57}O$. Cette substance, dont nous avons obtenu 5 g, ne contient pas de brome. Sa masse moléculaire est de l'ordre de 1 000.

Le spectre d'absorption infra-rouge montre que le produit isolé n'est pas un polyéthylène; en particulier, il possède une bande d'absorption située à 1074 cm^{-1}, région où absorbe le THF [33].

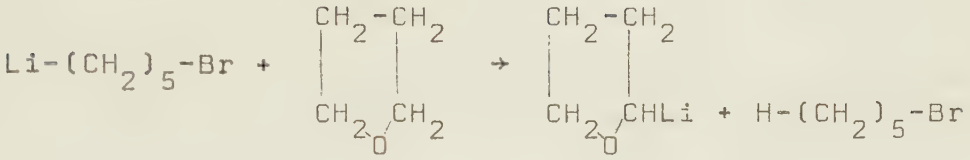
Il est donc probable que nous sommes en présence d'un polymère de formule :

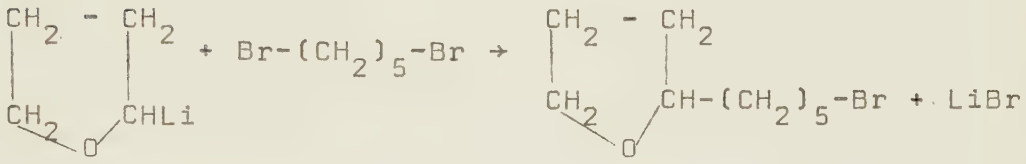


avec les valeurs moyennes n = 5 m = 2 à 3.

La présence du cycle oxygéné pourrait s'expliquer par la formation intermédiaire d'un THF lithié (ou même dilithié). Or nous avons constaté que le THF, même bouillant, ne réagit pas avec le lithium. Il est cependant possible que la métallation s'effectue par l'intermédiaire d'un lithio-pentane. La suite des réactions s'écrirait :

$$Br\text{-}(CH_2)_5\text{-}Br + 2\ Li \rightarrow Li\text{-}(CH_2)_5\text{-}Br + LiBr$$





Le dernier produit peut continuer à réagir, soit par son atome de brome, soit par le deuxième hydrogène en α de l'oxygène, de sorte que nous aboutissons finalement au polymère trouvé.

III - Action du mercure sur les dilithio-ω,ω'-alcanes

1) Technique générale

Nous avons préparé 7 dilithio-alcanes de formule $Li\text{-}(CH_2)_n\text{-}Li$, où n = 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10. La partie commune de leur traitement sera décrite dans le paragraphe.

Les solutions de dilithio-alcanes sont agitées à la température ambiante avec 5 kg de mercure. Cet énorme excès est indispensable pour que la réaction s'achève dans un délai raisonnable. Le dosage de lithium organique sur des prises d'essais montre en effet qu'elle s'arrête lorsque la couche métalli-

que contient environ 6 ‰ de lithium. Quand cette teneur demeure inférieure à 3 ‰, elle est pratiquement achevée en 8 jours, une dilution encore plus grande ne présente pas d'avantage. Rappelons, à cette occasion, que dans le cas du butyl-lithium, la réaction s'arrête lorsque l'amalgame contient 8 ‰ de lithium.

On interrompt l'agitation après une semaine, quoique la solution contienne encore des organo-lithiens, en particulier Li-R-Hg-R-Li. En effet, nous verrons que l'hydrolyse ultérieure fournit un dialkyl-mercure. Une agitation de plus d'une semaine est néfaste, car les polymères déjà formés se décomposent peu à peu tandis que le taux de lithium organique de la solution ne décroît plus sensiblement.

Le mélange réactionnel est maintenant constitué par une solution éthérée, une poudre grise , et des plaquettes solides qui flottent sur l'amalgame ou adhérent aux parois du récipient.

La poudre se dépose rapidement. La solution est agitée avec de l'eau à plusieurs reprises, jusqu'à neutralité de celle-ci, puis séchée sur chlorure de calcium et filtrée. Versée dans un cristallisoir, elle laisse par évaporation un abondant résidu, dont nous décrirons le traitement ultérieurement pour chaque cas particulier.

L'ensemble de l'amalgame et des substances solides est agité avec du sulfure de carbone. La suspension noire qui se forme est siphonnée puis centrifugée. Une solution jaune claire se sépare d'un culot noir d'amalgame. On la verse goutte à goutte dans 10 fois son volume d'acétate d'éthyle en agitant vigoureusement. Il se forme une suspension laiteuse qui se décante lentement. On filtre, lave avec du méthanol et sèche le précipité sous vide. La poudre obtenue est parfaitement blanche et inodore.

Si le volume d'acétate d'éthyle ajouté est trop petit ou la solution dans le sulfure de carbone trop concentrée, le dépôt est visqueux et adhère aux parois. Après décantation, on le rassemble et l'agite avec le précipitant; il en résulte peu à peu une poudre qu'il suffit de filtrer et de laver comme précédemment.

2) Poly(tétraméthylène-mercure)

L'action sur le lithium du dibromo-1,4 butane, en solution dans l'éther, conduit au dilithio-1,4 butane, avec des rendements n'excédant pas 50 %. Le mercure réagit avec ces solutions, mais la proportion des différents produits obtenus est variable. Souvent, on n'isole que des liquides plus ou moins visqueux, quelquefois on obtient également des polymères solides.

a) Solution éthérée : Le résidu liquide, déposé par évaporation de l'éther, contient rarement quelques cristaux. Nous n'avons jamais recueilli par essorage que quelques mg de ceux-ci (F = 61° à 62° C). Nous pensons, en comparant avec les produits obtenus avec le dilithio-1,5 pentane, qu'il s'agit d'un dimère cyclique $\left[(CH_2)_4\text{-}Hg\right]_2$.

Le liquide essoré est distillé sous le vide de 12 mm Hg. En général, on recueille une fraction importante de dibutyl-mercure normal (sur l'origine de ce produit, voir page 61)

La queue de la distillation précédente n'est pas distillable, même sous un meilleur vide. En général, on recueille seulement quelques grammes supplémentaires de dibutyl-mercure normal qui restait retenu. Le résidu centrifugé une heure à 6 000 t/mn se sépare en deux phases : la phase inférieure de consistance mielleuse, a une masse moléculaire cryoscopique

voisine de celle du tétramère $\left[-(CH_2)_4-Hg-\right]_4$. Celle de la phase supérieure, très visqueuse, correspond à un mélange $\left[-(CH_2)_4-Hg-\right]_2$ et $\left[-(CH_2)_4-Hg-\right]_3$.

b) Produits insolubles dans l'éther : Les poudres insolubles dans l'éther sont des polymères de formule $\left[-(CH_2)_4-Hg-\right]_n$. Le degré de polymérisation se situe aux environs de 20.

c) Exemple :

- Dibromo-1,4 butane : 205 g (0,95 M)
  Lithium . . . . . : 30 g
  Ether . . . . . : 1,500 l
  Température de formation du lithium . . . . . : - 10° à 15°C

Rendement en lithien : 45 % (rapporté au dilithien)
Mercure . . . . . : 3 kg
Durée de l'agitation : 8 jours

Produits liquides :

	Première distillation	Deuxième distillation
Pression . . .	: 8 mm Hg	: 10^{-4} mm Hg
Température	: chauffage jusqu'à 150° C	: chauffage jusqu'à 120° C
Coeur . . .	: 20 g de dibutyl-mercure normal Rendement/Halogénure : 13,4 %	: 6 g de dibutyl-mercure normal Rendement par rapport à l'halogénure : 4 %

Centrifugation :

Phase inférieure : 5 g, soit 2,2 % par rapport à l'halogénure, de masse moléculaire 975, ce qui correspond à la formule $\left[-(CH_2)_4-Hg-\right]_{3,8}$

Phase supérieure : 29 g, soit 12,6 % par rapport à l'halogénure, de masse moléculaire 676, ce qui correspond à la formule $\left[-(CH_2)_4-Hg-\right]_{2,6}$

Cristaux : Dans cet ensemble, nous avons isolé 5 mg de produit cristallisé, F = 62° C.

Solides amorphes : Nous avons obtenu 36 g de poudres blanches amorphes (rendement de 15,6 % par rapport à l'halogénure). La masse moléculaire moyenne de ces poudres, déterminée par ébulliométrie dans le sulfure de carbone, est égale à 4 300, ce qui correspond à un degré de polymérisation voisin de 16.

Rendement total : En additionnant les pourcentages des différentes fractions, on a un rendement voisin de 100 % par rapport à l'halogénure. Cela n'a rien de paradoxal, car on a réuni dans cette somme non seulement les motifs $-(CH_2)_4-Hg-$, mais aussi $Br-(CH_2)_4-Hg-$ et des paraffines.

Analyse élémentaire :

Polymère : C_4H_8Hg	calculé %:	C	18,71	H	3,14	Hg 78,14
(M = 4 300)	trouvé %:	C	19,88	H	3,39	Hg 76,47

3) Poly(penta méthylène-mercure)

Le dibromo-1,5 pentane réagit très facilement avec le lithium. Si l'on ne tient pas compte de la présence de

dérivés monolithiés., le rendement de la réaction est d'environ 70 %.

La réaction avec le mercure est achevée en 5 jours. Si l'on réduit la durée d'agitation, la proportion des substances solubles dans l'éther augmente et le traitement ultérieur de cette solution ne donne que des huiles.

a) Solution éthérée : L'éther évaporé laisse un résidu de gros cristaux de cyclo-dipentaméthylène-mercure baignés dans une huile visqueuse. On les sépare, dans la mesure du possible, par filtration.

Les cristaux sont alors rassemblés dans un creuset dont le fond est en verre fritté. L'ensemble est placé dans un godet de centrifugation. Après un essorage de 15 mn à 2500 t/mn, les cristaux sont dissous à raison de 10 % dans le benzène. On filtre, cette solution pour la débarrasser du mercure libre, et précipite par 10 fois son volume de méthanol. Le précipité a l'aspect d'une poudre cristalline dense, très fine; il est filtré et lavé avec le précipitant.

L'essorage, avant la mise en solution dans le benzène, est efficace et indispensable; sinon les produits resteraient souillés par des reliquats d'huile qui ne peuvent être éliminés entièrement par la précipitation par le méthanol.

La solubilité de cette substance dans un mélange de 10 volumes de méthanol pour un volume de benzène est de 0,20 %; dans le méthanol pur, elle se réduit à 0,10 %. Les pertes qui résultent de cette purification ne sont donc pas négligeables. Cependant, nous avons employé le méthanol, car il est le meilleur des précipitants expérimentés.

Pour obtenir des cristaux bien formés, il faut redissoudre le produit dans l'éther ou mieux encore dans l'acétone, et laisser évaporer lentement. Par contre, l'évaporation d'une solution benzénique, ou le refroidissement très lent d'une solution saturée à chaud dans le benzène, fournit bien des cristaux volumineux, mais ces derniers contiennent alors du benzène de cristallisation, qu'ils perdent rapidement, ce qui les rend friables et opaques.

L'établissement de la formule chimique et les propriétés de ces cristaux de cyclo-dipentaméthylène-mercure seront décrits plus loin.

Traitement des huiles

Les huiles de filtration et d'essorage des cristaux sont réunies et centrifugées. Les fractions volatiles sont éliminées à 30° C sous 12 mm Hg. Le reste est ensuite placé dans un appareil conçu pour une distillation du type moléculaire. Après avoir établi un vide de l'ordre de 10^{-4} mm Hg, la température est élevée jusqu'à 80° C. Dans le piège, condense du dibromo-1,5 pentane intact, tandis que du diamyl-mercure normal distille. La queue, qui a maintenant une consistance cireuse, est placée dans un appareil à sublimer dont la paroi est à - 80° C. On établit un vide de 2 à 3.10^{-5} mm Hg et élève la température jusqu'à 120° C. Dans ces conditions, du cyclo-dipentaméthylène-mercure se sublime, en petite quantité à vrai dire. En augmentant progressivement la température jusqu'à 160° C ou 170° C, il ne passe pratiquement plus que quelques gouttes d'un produit blanc, cireux, puis au-delà de cette température, la substance commence à se décomposer.

On obtient des cires plus ou moins blanches en traitant les résidus par dissolution, puis précipitation, au

moyen de plusieurs couples, mais il ne nous a pas été possible d'extraire de produit défini.

La chromatographie sur colonne d'alumine décolore leurs solutions benzéniques, mais par ce procédé également on ne recueille qu'un mélange de paraffines et de dérivés mercuriques.

L'identification du diamyl-mercure cité plus haut demande quelques précautions. En effet, il n'aurait pas été impossible de trouver parmi les huiles le cyclo-décaméthylène-mercure, composé inconnu de formule $C_{10}H_{20}Hg$, au lieu de $C_{10}H_{22}Hg$, dont les propriétés pourraient être voisines de celles du diamyl-mercure.

Or, notre produit réagit sur l'iodure mercurique en solution benzénique et sur le chlorure mercurique en solution alcoolique, en donnant des halogéno-mercuri-1 pentane, et non pas des halogéno-mercuri-1 décane.

b) Produits insolubles dans l'éther : Les poudres insolubles dans l'éther, qui constituent la majeure partie des produits de la réaction, sont des polymères que nous étudierons dans un Chapitre spécial.

c) Exemple : Les chiffres donnés dans cet exemple correspondent à deux préparations type. L'agitation à température ambiante durait respectivement 3 et 5 jours. Remarquons que la proportion des produits liquides augmente quand la durée d'agitation décroît.

Les rendements sont calculés à partir du dibromure utilisé, et non à partir du dilithien, car le dosage de ce dernier est trop incertain (pages 57 et 64).

- Dibromo-1,5 pentane : 230 g (1 mole)
  Lithium . . . . . : 30 g
  Ether . . . . . : 1,5 l
  Température de formation du lithien . . . . . : - 20° C
  Mercure . . . . . : 5 kg

Rendements :

Huiles	: 52 et 25 g	(19 %) et (9,2 %)
Cristaux	: 10 et 13 g	(3,7 %) et (4,8 %)
Poudres	:120 et 168 g	(45 %) et (62 %)

Ces données correspondent à des cristaux et à des poudres purs effectivement isolés, et à l'huile brute qui contient encore du dibromure resté intact. Ce dernier ne se trouve qu'en faible proportion,de sorte que le rendement dépasse 70 %.

Distillation d'une huile :

Produit brut : 52 G

a) distillation (pression : 10^{-4} mm Hg, température : 80° C)

Produits recueillis : - dibromo-1,5 pentane : 3,5 g (6,7 %)
- diamyl-mercure norm.:12 g (23 %)

b) sublimation (pression : 3.10^{-5} mm Hg, température : 120° C)

- dimère sublimé : 2 g (3,8 %)
- oligomères et paraffines :34 g (65 %)

Analyses élémentaires

- Cyclo-dipentaméthylène-mercure

$C_{10}H_{22}Hg_2$	calculé % :	C	22,18	H	3,72	Hg	74,11
	trouvé % :	C	22,14	H	3,76	Hg	74,32

- Diamyl-mercure

$C_{10}H_{22}Hg$	calculé % :	C	35,03	H	6,47	Hg	58,50
	trouvé % :	C	35,27	H	5,94	Hg	58,54

- Chloromercuri-pentane

$C_5H_{11}HgCl$	calculé % :	C	19,55	H	3,61	Cl	11,54	Hg	65,3
(F=125° C)	trouvé % :	C	19,58	H	3,60	Cl	11,08	Hg	65,07

- Iodomercuri-pentane

$C_5H_{11}HgI$	calculé % :	C	15,06	H	2,78	I	31,83	Hg	50,32
(F=97,5°C)	trouvé % :	C	15,09	H	2,79	I	31,58	Hg	50,61

Remarque : Le rendement en dilithio-1,5 pentane est d'environ 70 %; celui en dérivés mercuriques, calculé à partir du dibromo-1,5 pentane mis en oeuvre, dépasse ce chiffre, ce qui semble contradictoire. Rappelons que les polymères contiennent du brome, que le dosage du dilithio-1,5 pentane est entaché d'une erreur difficile à apprécier et qu'il ne faut lui accorder qu'une valeur indicative.(voir page 56).

4) Poly(hexaméthylène-mercure)

A - 20° C, le dibromo-1,6 hexane réagit avec le lithium, mais il se forme un précipité abondant, probablement une combinaison de l'organo-lithien et du bromure de lithium. La teneur en lithium organique de la solution surnageante est très faible; le rendement en dilithien soluble ne dépasse guère 1 % du dérivé dibromé initial. Nous avons quand même traité la solution par le mercure; la quantité de polymère mercurique formée est minime : quelques décigrammes à partir d'une molécule-gramme de dihalogénure.

5) Poly(heptaméthylène-mercure)

Nous avons préparé le dilithio-1,7 heptane en solution dans l'éther par action du dibromo-1,7 heptane sur le lithium à 0° C. On modère la réaction en plaçant le ballon dans un mélange de glace et d'eau. La température de - 20° C, utilisée précédemment, est trop basse dans ce cas particulier.

Le rendement rapporté au dilithien, atteint 50 %. L'agitation avec le mercure est arrêtée après 6 jours.

a) Solution éthérée : La solution éthérée laisse par évaporation un résidu liquide qu'on distille en le chauffant jusqu'à 140°C sous 10^{-4} mm Hg. On recueille du diheptylmercure, une queue visqueuse constituée par des polymères de très petites masses moléculaires, et des paraffines.

b) Produits insolubles dans l'éther : Ces produits sont solubles à la température ordinaire dans le sulfure de carbone. Leur solution, centrifugée puis précipitée par l'acétate d'éthyle, laisse déposer une poudre blanche : c'est le poly-heptaméthylène-mercure.

c) Exemple :

- Dibromo-1,7 heptane : 129 g (0,5 M)
  Lithium . . . . . : 20 g
  Ether . . . . . : 500 cm^3
  Température de formation du lithien : 0°C
  Rendement en lithien : 50 % (rapporté au dilithien)
  Mercure . . . . . : 3 kg
  Durée de l'agitation : 6 jours

Produits solubles dans l'éther

Nous avons recueilli 38 g de produits liquides, ce qui représente par rapport au dibromo-1,7 heptane un rendement de 25 %. Cette fraction contenait 6 g de diheptyl-mercure, caractérisé par le chloromercuri-heptane , F = 115° C.

Produits insolubles dans l'éther

Nous avons isolé 40 g de poly(heptaméthylène-mercure) de masse moléculaire moyenne 3 400. Le degré de polymérisation est égal à 12. Le rendement, par rapport au dibromo-heptane, est de 27 %.

Analyses élémentaires

- Chloromercuri-heptane

C_7H_5HgCl	calculé % :	C	25,08	H	4,51	Hg	59,84
(F=115° C)	trouvé % :	C	24,70	H	4,41	Hg	59,36

- Polymère

$C_7H_{14}Hg$	calculé % :	C	28,14	H	4,72	Hg	67,14
(M = 3 400)	trouvé % :	C	33,01	H	5,61	Hg	61,29

Tous les polymères de formule $\left[(CH_2)_n\text{-}Hg\right]_m$ présentent un défaut de mercure dû à la réaction de condensation (voir page 12). Nous verrons par la suite que ce dernier croît avec n.

6) Poly(octaméthylène-mercure)

Nous avons préparé le dilithio-1,8 octane par action du dibromo-1,8 octane en solution dans l'éther sur le lithium, à la température ambiante. On modère la réaction en plongeant le ballon dans un bain d'eau.

Le rendement en dilithien est de l'ordre de 50 %. L'action du mercure sur ces solutions est lente; après 8 jours d'agitation, il subsiste encore une alcalinité appréciable. Néanmoins, nous avons arrêté la réaction après ce laps de temps.

a) Solution éthérée : L'éther évaporé laisse un résidu pâteux non distillable sous 10^{-4} mm Hg, à la température de 140° C. Si on dépassait cette température, le produit se décomposerait. La solution du résidu dans l'hexane se trouble à - 30° C. Après quelques minutes de centrifugation, on la décante, et l'hexane est chassé par distillation. Le nouveau résidu pâteux est repris par l'alcool bouillant; par refroidissement se dépose un liquide que nous n'avons pas traité.

La solution alcoolique donne un précipité pâteux avec le chlorure mercurique à 10 %. On centrifuge, puis fait cristalliser dans l'hexane bouillant. Cette dernière opération entraîne de grandes pertes, mais il nous importait seulement d'identifier qualitativement le précipité. L'analyse élémentaire montre que c'est le chloromercuri-octane, F = 103° C.

b) Produits insolubles dans l'éther

Les produits insolubles dans l'éther sont dissous dans le sulfure de carbone, centrifugés, puis précipités par l'acétate d'éthyle. La poudre blanche obtenue est du poly(octaméthylène-mercure).

c) Exemple :

Dibromo-1,8 octane	: 96,5 g (0,5 M)
Lithium	: 20 g
Ether	: 1 l
Température de formation du lithien	: ambiante
Rendement en lithien	: 48 % (rapporté au dilithien)
Mercure	: 1 kg
Durée de l'agitation	: 7 jours

Produits solubles dans l'éther

Les produits solubles sont constitués par un mélange d'oligomères $\left[-(CH_2)_8Hg\right]_n$, de paraffines et de dioctyl-mercure. Nous avons recueilli 46 g de ce mélange, soit 59 % par rapport au lithien.

Produits insolubles dans l'éther

Nous avons isolé 14 g, soit, par rapport au lithien, 18 % de poly(octaméthylène-mercure). La masse moléculaire déterminée par ébulliométrie dans le sulfure de carbone est égale à 2 500, ce qui correspond à un degré de polymérisation de 8.

Analyses élémentaires

- Chloromercuri-octane

$C_8H_{17}HgCl$	calculé % :	C	27,51	H	4,91	
(F = 103° C)	trouvé % :	C	27,97	H	5,08	

- Polymère

$C_8H_{16}Hg$	calculé % :	C	30,71	H	5,15	Hg	64,12
(M = 2 500)	trouvé % :	C	38,68	H	6,76	Hg	53,83

Le grand déficit en mercure, et corrélativement l'excès de carbone et d'hydrogène, sont probablement dûs à l'importance des réactions de couplage (voir page 56).

7) Poly(nonaméthylène-mercure)

Le dilithio-1,9 octane, préparé par action du dibromo-1,9 octane en solution éthérée sur le lithium, à la température de - 20° C, s'obtient avec un rendement très élevé, voisin de 90 %. L'agitation avec le mercure dure environ 1 semaine.

a) Solution éthérée: L'évaporation de l'éther laisse un résidu liquide et quelques particules solides. Ce mélange est chauffé sous 10^{-4} mm Hg à 100° C. Les parties volatiles distillent, et il reste un résidu cireux qui contient des poly(nonaméthylène-mercure) de très petites masses moléculaires et du dinonyl-mercure. Ce dernier est caractérisé par son dérivé chloromercurique, F = 105° C.

b) Produits insolubles dans l'éther : La poudre insoluble dans l'éther est traitée par le sulfure de carbone

qui la dissout partiellement. Après centrifugation, on précipite par l'acétate d'éthyle. La fraction insoluble représente environ 20 %, dont la moitié est soluble à chaud dans le sulfure de carbone, le reste se dissolvant dans des solvants bouillants tels que le benzène, le toluène et les dérivés halogénés.

c) Exemple :

- Dibromo-1,9 nonane	: 143 g (0,5 M)
Lithium	: 20 g
Ether	: 1 l
Température de formation du lithien	: - 20° C
Rendement en lithien	: 94 % (rapporté au dilithien)
Mercure	: 2 kg
Durée de l'agitation	: 7 jours

Produits solubles dans l'éther

Nous avons recueilli 15 g de mélange d'oligomères, de paraffines et de dinonyl-mercure. Par rapport au lithien, cette quantité représente 9,8 %. Le chloromercuri-nonane a été isolé comme son homologue en C_8.

Produits insolubles dans l'éther

Dans cet exemple, nous avons isolé 10,5 g de poly-(nonaméthylène-mercure) soluble dans le sulfure de carbone, 0,8 g soluble dans le sulfure de carbone en ébullition et 1,0 g insoluble dans ce dernier. Ces fractions représentent respectivement 7,0 %, 0,52 % et 0,67 % de rendement rapporté au dilithien. La masse moléculaire moyenne de la fraction la

qui la dissout partiellement. Après centrifugation, on précipite par l'acétate d'éthyle. La fraction insoluble représente environ 20 %, dont la moitié est soluble à chaud dans le sulfure de carbone, le reste se dissolvant dans des solvants bouillants tels que le benzène, le toluène et les dérivés halogénés.

c) Exemple :

- Dibromo-1,9 nonane	: 143 g (0,5 M)
Lithium	: 20 g
Ether	: 1 l
Température de formation du lithien	: - 20° C
Rendement en lithien	: 94 % (rapporté au dilithien)
Mercure	: 2 kg
Durée de l'agitation	: 7 jours

Produits solubles dans l'éther

Nous avons recueilli 15 g de mélange d'oligomères, de paraffines et de dinonyl-mercure. Par rapport au lithien, cette quantité représente 9,8 %. Le chloromercuri-nonane a été isolé comme son homologue en C_8.

Produits insolubles dans l'éther

Dans cet exemple, nous avons isolé 10,5 g de poly-(nonaméthylène-mercure) soluble dans le sulfure de carbone, 0,8 g soluble dans le sulfure de carbone en ébullition et 1,0 g insoluble dans ce dernier. Ces fractions représentent respectivement 7,0 %, 0,52 % et 0,67 % de rendement rapporté au dilithien. La masse moléculaire moyenne de la fraction la

plus importante est 1 700, ce qui donne un degré de polymérisation de 5.

Analyses élémentaires

- Chloromercuri-nonane

$C_9H_{19}HgCl$	calculé % :	C	29,75	H	5,27	
(F = 105° C)	trouvé % :	C	30,62	H	6,25	

- Polymère

$C_9H_{19}Hg$	calculé % :	C	33,07	H	5,55	Hg	61,38
(M = 1700)	trouvé % :	C	45,07	H	7,87	Hg	47,00

Nous voyons que le défaut en mercure est encore plus important que pour le poly(octaméthylène-mercure). Là aussi, nous pensons que la réaction de couplage (voir page 56) intervient pour une part importante. De ce fait, les polymères et les oligomères ont des structures irrégulières mais voisines, ce qui amène à des mélanges mal définis, dont il est difficile d'isoler des fractions pures. La fraction uniquement soluble à chaud dans le sulfure de carbone, par exemple, ne contient que 20,34 % de mercure.

e) Poly(décaméthylène-mercure)

Le dibromo-1,10 décane réagit à - 20° C avec le lithium et conduit au dilithio-1,10 décane avec des rendements de l'ordre de 60 %. Cette solution réagit avec le mercure d'une manière comparable avec le dilithio-1,5 pentane : nous obtenons un mélange complexe d'huiles et de poudres amorphes. Néanmoins, l'isolement des différents constituants présente

plus de difficultés. Parmi les oligomères, nous n'avons pas pu isoler le cyclo-didécaméthylène-mercure.

a) Solution éthérée : L'éther évaporé laisse un résidu pâteux, légèrement coloré en brun et qui traverse les plaques poreuses lorsqu'on l'essore. Nous avons essayé de séparer les constituants de ce mélange par distillation.

En chauffant jusqu'à 90° C, sous 10^{-3} mm Hg, on recueille un liquide de masse moléculaire 162 (déterminée par cryoscopie). Ce liquide contient des traces de mercure organique. En comparant ses propriétés physiques avec les données bibliographiques, nous pensons qu'il s'agit de décane souillé (comme nous le verrons plus loin) d'un peu de didécyl-mercure.

Décane		Distillat
PM	144	162
$Eb_{10mm\ Hg}$.	55° C	56° C
n	1,412	1,413
d	$1,26^{20}/4$	$1,26^{20}/4$

Le résidu de la distillation précédente est transvasé dans un appareil à sublimer. En amenant lentement la température jusqu'à 140°C, sous 10^{-4} mm Hg, le produit se sublime. On obtient une pâte blanche, inodore, soluble dans l'alcool à raison de 2,5 %. La solution alcoolique se trouble à - 30° C. On filtre, recristallise à - 30° C et isole finalement un solide, F = 37° C. La masse moléculaire, déterminée par cryométrie, est 298. Ce produit est de l'eicosane (M = 283), F (bibliographie) = 39° C.

Les eaux-mères sont rassemblées. Après avoir distillé l'alcool, il reste une queue liquide qui contient en suspension quelques particules solides. On centrifuge : le solide, moins dense, flotte sur le liquide; il s'agit de restes de l'eicosane.

Le liquide est prélevé à la pipette et sa masse moléculaire déterminée par cryométrie. On trouve M = 449, voisin de la masse moléculaire du didécyl-mercure (M = 483).

Pour identifier le didécyl-mercure avec plus de sûreté, nous avons préparé son dérivé chloromercurique. Le produit est repris par l'alccol; on y ajoute une solution à 10 % de chlorure mercurique alcoolique. Le précipité abondant est filtré et cristallisé 2 fois dans l'hexane. Ces solutions bouillantes sont légèrement troubles; filtrées à chaud, les matières en suspension traversent les plaques poreuses N° 4. Le chloromercuri-décane n'est donc pas pur (F = 110° C).

b) Produits insolubles dans l'éther

Les produits insolubles dans l'éther sont des agglomérats durs de matières organiques, bromure de lithium et amalgame. Ils sont traités par le sulfure de carbone en ébullition. La solution est filtrée à chaud et précipitée par l'acétate d'éthyle. On obtient une poudre blanche relativement stable, c'est le poly(décaméthylène-mercure). La masse moléculaire moyenne est 4 300, ce qui correspond à un degré de polymérisation de 12 à 13.

c) Exemple :

- Dibromo-1,10 décane . . . . . : 300 g (1 mole)
  Lithium . . . . . : 30 g
  Ether . . . . . : 1,600 l
  Température de formation du lithien . . . . . : - 20° C
  Rendement en lithien . . . . . : 60 % (rapporté au dilithien)
  Mercure . . . . . : 5 kg
  Durée de l'agitation . . . . . : 1 semaine

Rendements : Mélange soluble dans l'éther : 15 g (3 %)
Polymère . . . . . : 100 g (55 %)

Les rendements sont donnés par rapport à l'halogénure.

Analyse élémentaire

-Chloromercuri-décane

$C_{10}H_{21}HgCl$	calculé % :	C	31,83	H	5,61		
(F = 110°C)	trouvé % :	C	32,63	H	5,73		

- Polymère

$C_{10}H_{20}Hg$	calculé % :	C	35,23	H	5,91	Hg	58,85
(M = 2630)	trouvé % :	C	39,80	H	6,77	Hg	53,20

Nous constatons que le défaut de mercure est moins important que pour les polymères en $(CH_2)_8$ et $(CH_2)_9$. La proportion de la réaction de couplage (voir page 56) doit néanmoins avoir la même importance. Nous approchons, ici, plus près de la composition théorique, parce que la fraction analysée a été purifiée plusieurs fois, et cela avec des pertes élevées, ce qui a permis d'éliminer les parties les plus hétérogènes.

IV - Action du mercure sur le p-dilithio-benzène

Nos tentatives de préparation du p-dilithio-benzène par action du lithium sur le p-dibromo-benzène en solution éthérée ou benzénique ont échoué. Suivant les indications de GILMAN [7 b], nous avons utilisé aussi le p-bromoiodo-benzène, sans succès.

Finalement, nous avons réussi [7 c], en versant goutte à goutte une solution de p-dibromo-benzène dans l'éther, l'hexane, ou le benzène, dans une solution de butyl-lithium dans l'hexane ou le benzène.

Le p-dilithio-benzène est insoluble dans les solvants précédents. C'est sans doute pour cette raison qu'il n'a aucune action sur le mercure, même au cours d'une agitation de trois semaines.

Signalons qu'une solution de chlorure mercurique dans l'éther réagissant sur le dilithio-benzène ne conduit pas non plus à un polymère. On isole un abondant précipité de chlorure mercureux et du p-dichloromercuri-benzène.

V - Action du mercure sur l'α,α'-p-dilithio-xylène

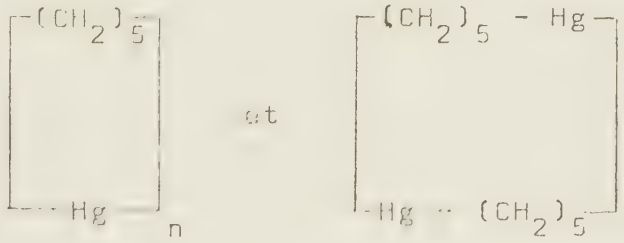
Nous avons préparé l'α,α'-p-dilithio-xylène en versant goutte à goutte une solution éthérée ou benzénique d'α,α'-p-dichloro-xylène dans une solution benzénique de butyl-lithium. Le dérivé dilithié précipite, il ne réagit pas avec le mercure, et nous avons uniquement isolé un peu de p-méthyl-amyl-benzène et de p-diamyl-benzène, qui ont pour origine des réactions secondaires dans la première phase des essais.

* * *
* * * *

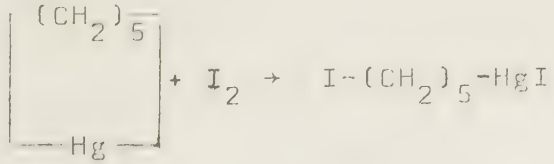
ETUDE DU CYCLO-DIPENTAMETHYLENE-MERCURE

A - INTRODUCTION

Parmi les produits de la réaction du mercure sur le dilithio-1,5 pentane se trouve un composé cristallisé, soluble dans l'éther. Son point de fusion est net (F = 120° C), et sa composition centésimale correspond à la formule $(C_5H_{10}Hg)_n$. Il est donc identique aux cristaux étudiés précédemment par HILPERT, puis par MARTIN; mais rappelons qu'il y a désaccord sur la structure du produit. HILPERT et MARTIN ont déterminé sa masse moléculaire par cryométrie. A la suite de ces mesures, le premier pense que ces cristaux sont formés de cyclo-penta-méthylène-mercure plus ou moins associé, alors que le second affirme qu'il s'agit d'un dimère. En résumé, il faut choisir entre les formules :



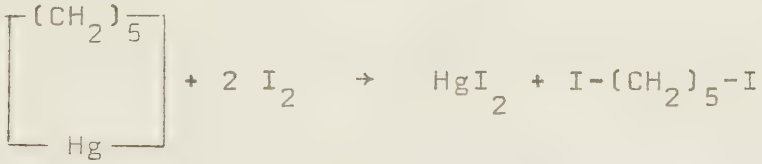
HILPERT a essayé de trancher la question en traitant le produit par l'iode. Après réaction, il ne trouve cependant pas l'iodo-1 iodomercuri-5 pentane attendu:



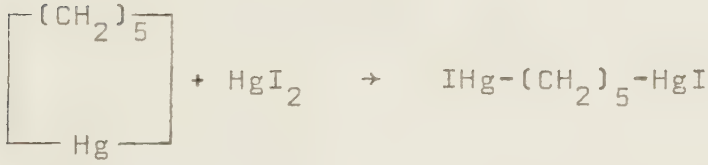
mais obtient le diiodo-1,5 pentane et le diiodomercuri-1,5 pentane, et cela avec des rendements théoriques. L'obtention de ces deux produits devrait logiquement conduire à admettre la présence de cyclo-dipentaméthylène-mercure réagissant comme suit :

HILPERT signale cependant qu'il est possible d'expliquer la présence des produits finaux effectivement isolés, sans faire appel à un dimère cyclique. Il admet pour cela que l'iodure mercurique, formé intermédiairement, réagit sur le cyclo-pentaméthylène-mercure:

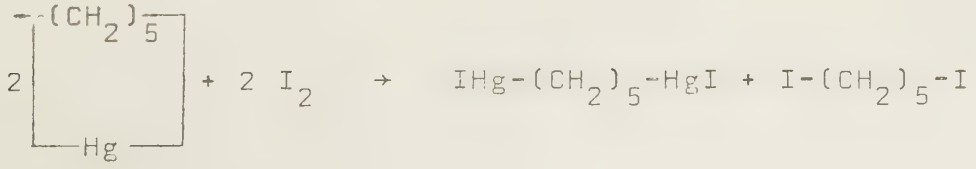
a)



b)



ce qui donnne, en additionnant a) et b) :



Pour cette raison, HILPERT pense que l'action de l'halogène n'est pas concluante.

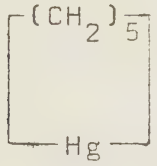
B - ETABLISSEMENT DE LA STRUCTURE MOLECULAIRE DU CYCLOPENTA-METHYLENE-MERCURE

I - Masse moléculaire

Si on est en présence d'un produit associé $[(CH_2)_5\text{-}Hg]_n$ en solution, n pourrait dépendre de la concentration, Nous avons fait une série de mesures de la masse moléculaire par cryométrie dans le benzène. Pour des concentrations comprises entre 0,5 % et 5 %, on trouve toujours n = 2. A des dilutions plus grandes la sensibilité de notre appareil était insuffisante.

II - Action de l'iodure mercurique

Un bon moyen d'identification du produit est l'étude de sa réaction avec l'iodure mercurique, et non pas avec les halogènes. Les réactions à envisager sont les suivantes :

1)  + HgI_2 → $IHg\text{-}(CH_2)_5\text{-}HgI$

2)

3) $IHg-(CH_2)_5-Hg-(CH_2)_5-HgI + HgI_2 \rightarrow 2\ IHg-(CH_2)_5-HgI$

Nous voyons de suite que, si l'on emploie une mole d'iodure mercurique pour deux motifs $-(CH_2)_5Hg-$, on trouvera à partir du cyclopentaméthylène-mercure, une mole de diiodomercuri-1,5 pentane, accompagnée d'une mole de $\ulcorner\underline{(CH_2)_5Hg}\urcorner$ intacte, tandis que si l'on part du dimère, il faut envisager trois possibilités qui correspondent aux produits finaux suivants :

a) une mole de diiodomercuri-1,1' diamyl-mercure, ce qui trancherait la question;

b) une mole de diiodomercuri-1,5 pentane et une fraction intacte du composé intial;

c) le mélange de a) et b).

Le cas b) se présentera seulement si la vitesse de réaction de l'iodure mercurique avec le diiodomercuri-1,1' diamyl-mercure est élevée par rapport à celle de son action sur le dimère primitif.

1) Action d'une mole d'iodure mercurique en présence de deux motifs $-(CH_2)_5Hg-$

Les réactions sont effectuées à la température ambiante. On dissout 1 g de l'organo-mercurique dans 50 cm^3 de

benzène, puis on ajoute 0,88 g d'iodure mercurique. Un barreau aimanté agite l'ensemble. La solubilité de l'iodure mercurique dans le benzène est faible (0,16 g pour 100 cm^3); afin d'éviter l'emploi d'un volume excessif de solvant, on est donc obligé de travailler en milieu hétérogène.

En quelques minutes apparaît un précipité blanc. Une heure plus tard, la couleur rouge de l'iodure mercurique a disparu.

On évapore le solvant. Le résidu qui est du diiodomercuri-1,1' diamylmercure presque pur, est repris par la pyridine et précipité par l'éther. Sec, il pèse 1,87 g, ce qui représente 99,3 % de la valeur théorique .

Remarque: Pour éliminer, après une réaction de ce genre, l'iodure mercurique éventuellement intact, la pyridine est un solvant de choix. En effet, on sait depuis longtemps[34] que la pyridine donne avec l'iodure mercurique un complexe $\left[(C_6H_5N)_2\ Hg\right]^{++}\ 2\ I^-$. Nous avons vérifié qu'il ne précipite ni par l'éther ni par le méthanol.

Analyse élémentaire

- Diiodomercuri-1,1' diamyl-mercure

$C_{10}H_{20}I_2Hg_3$	calculé % :	C 12,06	H 2,02	I 25,49	Hg 60,43
(F = 118,5°C)	trouvé % :	C 12,05	H 2,00	I 25,50	Hg 60,47

2) Action d'une mole d'iodure mercurique en présence d'un motif $-(CH_2)_5Hg-$

Nous avons voulu vérifier que la réaction :

$$IHg-(CH_2)_5-Hg-(CH_2)_5-HgI + HgI_2 \rightarrow 2\ IHg-(CH_2)_5-HgI$$

prévue plus haut a lieu effectivement.

Nous avons vu au paragraphe précédent qu'une mole de cyclo-dipentaméthylène-mercure réagit quantitativement avec une mole d'iodure mercurique pour donner le diiodomercuri-1,1' diamyl-mercure.

Il suffit donc, pour effectuer la vérification de la réaction ci-dessus, de faire agir deux moles d'iodure mercurique sur une mole de dimère et d'isoler le diiodomercuri-1,5 pentane.

A un mélange hétérogène de 0,35 g de dimère ($6,5.10^{-4}$ mole) et 0,59 g d'iodure mercurique ($13,10^{-4}$ mole), on ajoute 25 cm^3 de benzène et agite à la température ordinaire à l'aide d'un barreau aimanté.

Dans une première étape, le diiodomercuri-1,1'-diamyl-mercure précipite; sa solubilité dans le benzène (0,68 g pour 100 cm^3) est cependant suffisante pour que, dans une seconde étape, la réaction qui nous intéresse soit complète au bout de 15 heures environ : à ce moment la couleur rouge de l'iodure mercurique a disparu. On filtre, dissout la poudre formée dans la pyridine, et précipite par l'éther. Finalement, on isole 0,85 g d'une substance blanche, F = 119,5° C. L'analyse élémentaire montre que c'est bien le diiodomercuri-1,5 pentane attendu. Le rendement est de 90,5 %. Le diiodomercuri-1,5 pentane est pratiquement insoluble dans le benzène (0,04 g pour 100 cm^3).

Analyse élémentaire

- Diiodomercuri-1,5 pentane

$C_5H_{10}I_2Hg_2$	calculé % :	C 8,28	H 1,39	I 35,00	Hg 55,33
(F = 119,5° C)	trouvé % :	C 8,33	H 1,39	I 35,33	Hg 55,14

C - PROPRIETES PHYSIQUES DU CYCLO-DIPENTAMETHYLENE-MERCURE

I - Densité

Les dimensions des cristaux sont de 1 à 2 mm. L'erreur relative sur le volume est donc trop grande pour obtenir un résultat correct lorsqu'on veut mesurer la densité par la méthode classique du flacon.

Pour cette raison, nous avons déterminé la densité en ajustant la composition d'un mélange de tétrachlorure de carbone (d = 1,59) et d'iodure de méthylène (d = 3,33) de telle façon que les cristaux s'y trouvent en état d'équilibre indifférent. La densité du mélange, alors égale à celle des cristaux, est mesurée à l'aide d'un picnomètre. Un inconvénient de ce procédé est la solu bilité du produit. Néanmoins, la dissolution est suffisamment lente pour permettre la mesure.

Nous donnons ci-dessous les valeurs pour lesquelles les cristaux flottent sur le liquide et celles où ils reposent au fond du récipient. En raison de la viscosité du liquide, l'incertitude est assez grande. On trouve :

$$2,9 < d < 3,0 \text{ à } 22°C$$

II - Solubilités

Les solubilités ont été déterminées en pesant l'extrait sec de deux cm^3 d'une solution saturée obtenue en agitant le solvant pendant 24 heures à la température ambiante avec un excès de produit..

Solubilités en g pour 100 cm^3 de solvant

Solubilité >1		Solubilité < 1	
Benzène	21,6	Acétone	0,50
THF	18	Form.Méthyle	0,29
Dibromo-1,5 pentane	13	Ethanol	0,14
Cyclohexane	11,4	Méthanol	0,10
Hexane	2,9		
Ether	2,0		
Dioxanne	1,6		
Acét. d'éthyle	1,1		

D - PROPRIETES CHIMIQUES

I - Stabilité

Conservé à l'abri de la lumière à - 5° C, le cyclodipentaméthylène-mercure est stable.

A la température ordinaire, exposé à la lumière diffuse, sa stabilité dépend de la forme sous laquelle il se trouve.

Ainsi la poudre très fine que l'on obtient par précipitation d'une solution présente au bout de 24 heures, des

signes de décomposition : apparition de mercure libre et d'une odeur caractéristique intense. Les cristaux assez gros qui se développent à partir d'une solution saturée dans l'éther ou l'acétone, restent au contraire inaltérés pendant 2 mois.

II - Action des halogènes

1) Action de l'iode

Nous allons voir que, si l'on fait réagir 2 atomes-g d'iode sur 1 mole de cyclo-dipentaméthylène-mercure, on doit attribuer au mélange de produits obtenus la composition suivante :

a) Dimère resté intact . . . . . ; 2 A mole (*)
b) Iodo-1 iodomercuri-1' diamyl-mercure : (1-4 A) mole
c) Diiodomercuri-1,5 pentane . . . . . : A
d) Iodo-1 iodomercuri-5 pentane . . . . : 2 A
e) Diiodo-1,5 pentane . . . . . : A
f) Iodure mercurique . . . . . : traces

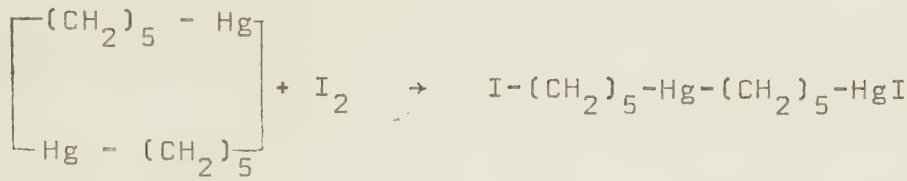
(*) La fraction molaire de diiodomercuri-1,5 pentane formé (A mole) étant prise pour unité, car il s'agit du constituant isolé de façon quantitative.

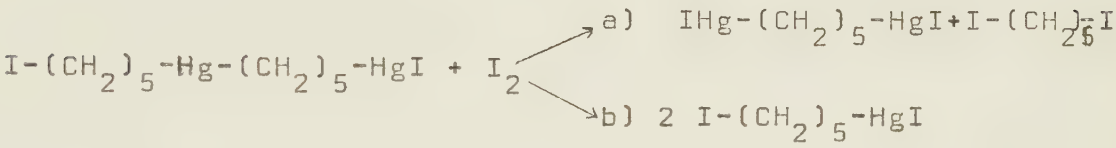
Si l'on poursuit la réaction par l'addition de 2 nouveaux atomes-g d'iode, on aboutit au mélange plus simple :

a) Diiodomercuri-1,5 pentane . . . . : 1/2 mole
b) Iodo-1 iodomercuri-5 pentane . . . . : 1 mole
c) Diiodo-1,5 pentane . . . . . : 1/2 mole
d) Iodure mercurique . . . . . : traces

Les réactions sont effectuées à la température ordinaire, en ajoutant goutte à goutte une solution d'iode à la solution de dimère.

Ces résultats s'expliquent par les réactions simultanées suivantes :

1) 

2) 

Les deux premiers atomes d'iode ouvrent le cycle d'une molécule de dimère, les suivants réagissent maintenant à la fois avec le reste de dimère et l'iodo-1 iodomercuri-1' diamylmercure qui vient d'apparaître. La réaction avec ce dernier peut se produire en deux endroits : l'iode peut attaquer l'atome de mercure central soit du côté gauche (2 a) soit du côté droit (2 b) de la molécule.

Le résultat obtenu après réaction de 4 atomes-g d'iode montre comme il est à prévoir que les réactions 2 a) et 2 b) se font dans la même proportion.

Dans les conditions de l'expérience, la vitesse de réaction de l'iode avec le diiodomercuri-1,5 pentane et l'iodo-1 iodomercuri-5 pentane est de loin inférieure à celles des réactions 1) et 2). Pour cette raison, l'iodure mercurique ne se trouve qu'à l'état de traces. Sa présence effective n'est d'ailleurs révélée que par la légère coloration du précipité de diiodomercuri-1,5 pentane.

Le choix du solvant n'influe pas sur la réaction en elle-même. Pour simplifier l'isolement des constituants du mélange obtenu, il est commode d'utiliser l'hexane. En effet, l'iodure mercurique et le diiodomercuri-1,5 pentane y sont insolubles (solubilités inférieures à 0,01 %), alors qu'il dissout le diiodo-1,5- et l'iodo-1iodomercuri-5 pentane. Ce solvant a toutefois un inconvénient . La solubilité de l'iodo-1 iodomercuri-5 pentane dans l'hexane est faible (0,18 g pour 100 cm^3) et, pour le maintenir à l'état dissous, on est donc tenu de manipuler de grands volumes par rapport aux réactifs mis en oeuvre.

a) Action de 2 atomes-g d'iode en présence d'une mole de dimère

A une solution bien agitée de 2,17 g de dimère dans 200 cm^3 d'hexane, on ajoute goutte à goutte 255 cm^3 d'une solution hexanique d'iode à 4 ‰, soit 1,02 g de celui-ci.

Après 5 minutes apparaît un précipité jaunâtre. La couleur violette s'atténue alors plus rapidement et on accélère l'addition d'iode. La réaction est achevée en 3 heures environ, on recueille par filtration 0,40 g, soit avec un rendement de 13,7 %, de diioddmercuri-1,5 pentane (F = 119,5° C).

Le filtrat est évaporé à sec; on dissout le résidu dans un minimum de benzène bouillant. Par refroidissement précipite 1,25 g de iodo-1 iodo-mercuri-1' diamyl-mercure, F = 79° C.

Les eaux-mères contiennent l'iodo-1 iodomercuri-5 pentane, le diiodo-1,5 pentane et le dimère intact. En général, nous ne les avons pas séparés de façon quantitative; ce qui nous intéresse surtout est de trouver l'iodo-1 iodomercuri-1' diamyl-mercure, car cela éclaire le mécanisme de la réaction.

Le dimère inaltéré peut être retrouvé facilement. En effet, si l'on distille le benzène des eaux-mères précédentes, reprend le résidu par 50 cm^3 d'éther, filtre, puis évapore le solvant, quelques cristaux de cyclo-pentaméthylène-mercure pur se déposent toujours. On les trie et les caractérise par leur point de fusion, F = 120° C.

b) Action de 4 atomes-g d'iode en présence d'une mole de dimère

On ajoute goutte à goutte en agitant une solution de 0,48 g d'iode dans 300 cm^3 d'hexane à 0,51 g de dimère dissout dans 50 cm^3 d'hexane. La réaction est achevée en 1 h 30. On filtre le précipité, le dissout dans la pyridine et précipite par l'éther. Le produit sec pèse 0,34 g. Nous l'avons identifié au diiodomercuri-1,5 pentane. La quantité recueillie correspond à un rendement de 99 %.

Le filtrat précédent contient uniquement le diiodo-1,5 pentane et l'iodo-1 iodomercuri-5 pentane. On fait cristalliser ce dernier en évaporant le solvant sous 300 mm Hg. Un vide plus élevé provoque des projections. Lorsqu'il ne reste plus que quelques cm^3 de liquide, on filtre. Le précipité est lavé avec un peu d'hexane qui élimine les restes de diiodo-1,5 pentane. Nous avons ainsi recueilli 0,49 g de iodo-1 iodomercuri-5 pentane, soit 99 % du rendement théorique (F = 60,5° C).

On peut obtenir un produit très pur en le recristallisant dans l'hexane bouillant.

Remarque : Le diiodomercuri-1,5 pentane est stable, tandis que l'iodo-1 iodomercuri-5 pentane noircit en quelques jours.

Analyses élémentaires

- Iodo-1 iodomercuri-1' diamyl-mercure

$C_{10}H_{20}I_2Hg$	calculé % :	C	15,10	H	2,53	Hg	50,45	
(F = 79° C)	trouvé % :	C	15,51	H	2,54	Hg	50,16	

- Diiodomercuri-1,5 pentane

$C_5H_{10}I_2Hg_2$	calculé % :	C	8,28	H	1,39	I	35,00	Hg	55,33
(F=119,5°C)	trouvé % :	C	8,33	H	1,39	I	35,33	Hg	55,14

- Iodo-1 iodomercuri-5 pentane

$C_5H_{10}I_2Hg$	calculé % :	C	11,43	H	1,92	I	48,39	Hg	38,24
(F=60,5°C)	trouvé % :	C	12,00	H	2,07	I	47,68	Hg	38,20

Remarque : Pour connaître la teneur des différents produits de la réaction entre 2 atomes-g d'iode et une mole de dimère, il n'est pas nécessaire de séparer les constituants du mélange de façon rigoureuse. En effet, nous avons établi expérimentalement que l'iode réagit sur l'iodo-1 iodomercuri-1' diamyl-mercure selon la réaction :

$$2\ I\text{-}(CH_2)_5\text{-}Hg\text{-}(CH_2)_5\text{-}HgI + 2\ I_2 \rightarrow IHg\text{-}(CH_2)_5\text{-}HgI + I\text{-}(CH_2)_5\text{-}I + 2\ I\text{-}(CH_2)_5\text{-}HgI$$

Si l'on connaît la teneur en diiodo-1,5 pentane, constituant facilement isolable, la teneur des autres constituants en découle.

En appliquant cette observation à l'expérience qui vient d'être décrite, on trouve qu'il aurait dû se former 1,43g de iodo-1 iodmercuri-1' diamyl-mercure, alors que nous n'en avons isolé que 1,25 g; cela représente un écart de 16 % qui provient de la solubilité du produit dans le benzène (0,6 g pour 100 cm^3).

L'écart constaté est acceptable, car la méthode d'isolement n'a pas une valeur analytique. Puisque nous trouvons effectivement à la fois tous les produits de la réaction envisagée et du dimère intact, nous pensons que le mécanisme proposé est correct.

Par ailleurs, la composition du mélange doit certainement dépendre des conditions expérimentales, et en particulier de la température. Nous sommes cependant assurés de trouver toujours deux moles de iodo-1 iodomercuri-5 pentane pour une mole de diiodomercuri-1,5 pentane.

2) Action du brome

Nous pouvons écrire les mêmes réactions que pour l'iode : l'action des 2 halogènes est en effet comparable en tous points. Ainsi, après réaction de 2 atomes-g de brome avec 1 mole de dimère, nous retrouvons un mélange de composition :

a) Dimère resté intact . . . . . : 2 A mole
b) Bromo-1 bromomercuri-1' diamyl-mercure :(1-4 A) "
c) Dibromomercuri-1,5 pentane . . . . . : A "
d) Bromo-1 bromoemrcuri-5 pentane . . . . : 2 A "
e) Dibromo-1,5 pentane . . . . . : A "

A étant la fraction molaire du dibromomercuri-1,5 pentane formé,

En faisant réagir 4 atomes-g de brome par mole de dimère, nous trouvons :

a) Dibromo-mercuri-1,5 pentane . . . . : 1/2 mole
b) Bromo-1 bromomercuri-5 pentane . . : 1 mole
c) Dibromo-1,5 pentane . . . . . : 1/2 mole

L'attaque du brome est plus rapide que celle de l'iode. Avec 4 atomes-g de brome, la réaction est terminée en quelques minutes; 2 atomes-g réagissent presque instantanément à la température ordinaire.

Nous avons choisi comme solvant du dimère, l'éther ou le benzène, puis préparé une solution titrée de brome dans le benzène, dont nous prélevons le nombre de cm^3 nécessaire à la réaction. L'hexane normal n'est pas utilisable, car le brome réagit trop rapidement avec cet hydrocarbure, du moins à la lumière diffuse; une solution à 1 % par exemple, est décolorée en 5 minutes. Dans les ouvrages généraux, on utilise souvent des solutions de brome dans l'éther, Nous ne sommes pas arrivés à préparer une telle solution à la concentration de quelques % : même en ajoutant un peu d'alcool à l'éther, il y a démixtion au bout de quelques minutes.

Les solubilités respectives du dibromo-1,5 pentane dans le benzène et l'éther sont respectivement 0,06 g et 0,02 g pour 100 cm^3 de solvant.

a) Action de 2 atomes-g de brome en présence d'une mole de dimère

On ajoute goutte à goutte, en agitant, 12,5 cm^3 d'une solution benzénique à 4,62 % de brome, soit 0,58 g

d'halogène, à 1,88 g de dimère dissous dans 100 cm^3 de benzène. On sépare par filtration 0,20 g de dibromomercuri-1,5 pentane, le dissout dans la pyridine, et précipite par le méthanol, F = 148° C.

Le filtrat est évaporé à siccité. On reprend le résidu par le benzène à l'ébullition. Les différences de solubilité des constituants dans le benzène permettent, par cristallisation fractionnée, d'extraire 1,44 g de bromo-1 bromomercuri-1' diamyl-mercure, F = 117° C.

Il est difficile de séparer le bromo-1 bromomercuri-5 pentane du dimère. Nous avons seulement extrait du mélange la quantité de produit nécessaire pour le caractériser.

b) Action de 4 atomes-g de brome en présence d'une mole de dimère

On procède comme dans le cas précédent, en ajoutant 8,4 cm^3 de solution benzénique de brome à 3,56 %, soit 0,30 g de celui-ci, à 50 cm^3 d'une solution éthérée de dimère à 1 %.

Après filtration, on isole 0,29 g de dibromomercuri-1,5 pentane, soit 99 % du rendement théorique.

Les eaux-mères sont distillées sous 12 mm Hg et le résidu cristallisé dans le benzène bouillant. On filtre 0,35 g de bromo-1 bromomercuri-5 pentane, F = 84° C, ce qui correspond à un rendement de 98 %.

La solubilité du bromo-1 bromomercuri-5 pentane dans le benzène est élevée (14,3 g pour 100 cm^3). Les pertes pendant la cristallisation sont donc appréciables et expliquent le rendement trop bas.

Remarque : Comme c'est le cas avec l'iode, le dihalogéno-mercuri-1,5 pentane est stable, tandis que l'halogéno-1 halogéno-mercuri-5 pentane se décompose en quelques jours.

Analyses élémentaires

- Bromo-1 bromomercuri-1' diamyl-mercure

$C_{10}H_{20}Br_2Hg_2$	calculé % :	C	17,12	H	2,87		Hg	57,20
(F = 117° C)	trouvé % :	C	16,83	H	2,27		Hg	58,41

- Dibromo-mercuri-1,5 pentane

$C_5H_{10}Br_2Hg_2$	calculé % :	C	9,51	H	1,60	Br	25,32	Hg 63,57
(F = 148° C)	trouvé % :	C	9,56	H	1,60	Br	25,32	Hg 63,52

- Bromo-1 bromomercuri-5 pentane

$C_5H_{10}Br_2Hg$	calculé % :	C	13,95	H	2,34	Br	37,12	Hg 46,59
(F = 84° C)	trouvé % :	C	14,03	H	2,46	Br	36,85	Hg 46,85

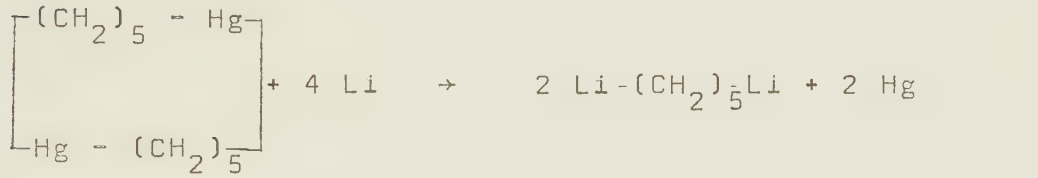
Remarque : En suivant le même raisonnement que dans le cas de l'action de l'iode, nous pouvons calculer la composition du mélange obtenu par action de 2 atomes-g de brome sur 1 mole de dimère, en connaissant seulement sa teneur en dibromo-mercuri-1,5 pentane, qui, comme le diiodomercuri-1,5 pentane, est le constituant le plus facile à isoler quantitativement.

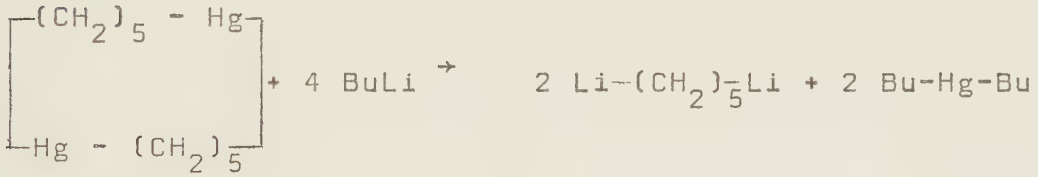
Appliquant ce calcul à l'exemple donné, dans lequel 0,20 g de dibromo-mercuri-1,5 pentane correspond à 8,6 % du mélange (en mole), nous aurions dû trouver 1,63 g de bromo-1 bromomercuri-1' diamyl-mercure, soit près de 13 % de plus que

nous n'en avons effectivement isolé. Comme précédemment, cet écart est dû à des pertes qui sont inévitables pendant la purification du produit.

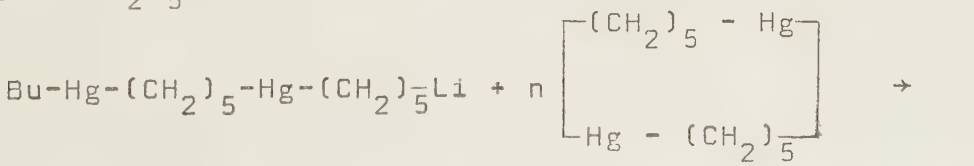
III - Action du lithium et du butyl-lithium

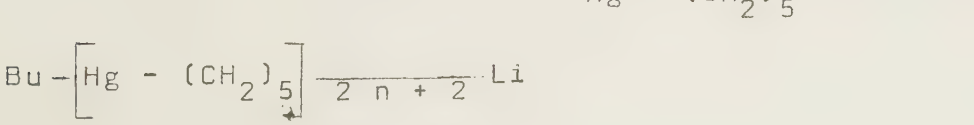
Nous avons vu que l'action du dibromo-1,5 pentane sur le lithium donne à la fois le dilithio-1,5 pentane et le bromo-1 lithio-5 pentane. Le but de nos essais était de préparer le dilithio-1,5 pentane pur grâce à l'une des réactions :





Une autre éventualité était de provoquer la polymérisation du cycle :





1) Action du lithium

Le lithium n'a pas d'action sur les solutions benzéniques et éthérées de dimère même à l'ébullition. Par contre, le naphtalène-lithium, en solution dans le THF, réagit à la température ordinaire. Nous avons opéré sous argon de la manière suivante :

18 cm^3 de naphtalène-lithium 0,85 N sont ajoutés goutte à goutte à une solution de 2,03 g de dimère, dissous dans 50 cm^3 de THF. Le naphtalène-lithium se décolore instantanément; la solution est centrifugée. Le sédiment est de l'amalgame de lithium. Ce dernier, détruit par l'acide chlorhydrique dilué, libère 1,43 g de mercure, soit 95 % du métal contenu dans le dimère utilisé.

La solution est lavée à l'eau, filtrée et le THF distillé. Le naphtalène est ensuite sublimé à 80° C sous le vide de 10^{-4} mm Hg; il reste un résidu très visqueux de paraffines que nous n'avons pas identifiées. Ce résidu pèse 0,40 g; les 2,03 g de dimère entrant en réaction contenant 0,53 g de carbone et d'hydrogène, nous proposons la réaction :

$$n \left[\begin{array}{l} -(CH_2)_5 - Hg - \\ \\ -Hg - (CH_2)_5 - \end{array} \right] + 4n\ Li \rightarrow \left[-(CH_2)_5 - \right]_{2n} + 4n\ Li + 2n\ Hg$$

2) Action du butyl-lithium

Le butyl-lithium en solution benzénique semble réagir de la manière prévue.

On dissout 2,71 g de dimère dans 25 cm^3 de benzène et ajoute 45 cm^3 d'une solution de butyl-lithium 0,45 N. Après

quelques minutes, se forme un précipité blanc floconneux. Des prélèvements montrent qu'après 36 heures la solution ne contient plus de lithium organique. On ajoute de l'eau qui fait disparaître le précipité. La phase benzénique est décantée, séchée sur chlorure de calcium et filtrée. Après le benzène, on distille le dibutyl-mercure ($Eb_{12\ mm} = 110°$ C). On le caractérise par la formation de chloromercuri-butane, sous l'action du chlorure mercurique alcoolique.

Le précipité est donc probablement le dilithien attendu :

$$\text{—}(CH_2)_5\text{—Hg—}\ \ \text{—Hg—}(CH_2)_5\text{—} + 4\ BuLi \rightarrow 2\ Li\text{—}(CH_2)_5\text{—}Li + 2\ Bu\text{—}Hg\text{—}Bu$$

* * * * * * * *

ETUDE DU POLY(PENTAMETHYLENE-MERCURE)

A - PROPRIETES

I - Fusion - Les polymères fondent sans décomposition entre 55° et 80° C.

II - Solubilité - Le sulfure de carbone, seul bon solvant que nous ayons pu trouver, dissout les polymères à raison de 20 % au moins.

Sur une centaine de liquides expérimentés, une dizaine seulement dissolvent le produit, mais rarement dans une proportion supérieure à 0,5 %. Souvent même cette dissolution n'est que partielle, les fractions de forte masse moléculaire demeurent insolubles. Parmi ces solvants médiocres, citons la tétraline, le benzène, le toluène, le tétrachlorure de carbone, le chlorobenzène, le tétrahydrofuranne et la pipéridine.

III - Fractionnement - Le poly(pentaméthylène-mercure) est fractionné par la méthode habituelle de précipitation fractionnée. Le solvant est le sulfure de carbone, le précipitant, l'acétate d'éthyle.

IV - Viscosité - Les mesures de viscosité sont effectuées sur des solutions de polymère de concentration maximum à 4 % dans le sulfure de carbone.

Lorsqu'on porte les valeurs de $\frac{\eta_{sp}}{c}$ de chaque fraction en fonction de la concentration c, on obtient un faisceau de droites dont les pentes décroissent régulièrement, à deux ou trois exceptions près. La loi de Huggins [35] :

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k[\eta]^2 c$$

n'est cependant pas vérifiée, même si l'on exclut les anomalies signalées. On voit en effet (Tableau 12) que la constante k de cette loi prend pour chaque fraction une valeur différente, entre 0,28 et 1,04. Les fractions ne diffèrent donc pas seulement par leurs masses moléculaires, ce qui se confirme par l'analyse élémentaire (Tableau 11).

Cette hétérogénéité est due à la présence de 4 espèces de molécules au moins : cycles, chaînes linéaires et dérivés mono- ou dibromés de celles-ci. Les échantillons, qui se signalent par des pentes anormales, se révèlent totalement exempts de brome. Ils doivent donc contenir en proportion importante des macrocydés. On conçoit pour le reste que les pentes ne soient pas très différentes lorsque le polymère porte en bout de chaîne un groupe $-CH_2Br$ ou $-CH_3$ (voir Tableau 11 et 12 qui se rapportent au même fractionnement).

V - Masses moléculaires - L'appareil utilisé est un ébullioscope de Swietoslawski différentiel. Dans celui-ci, une partie du solcant est retenu dans "l'espace mort" de l'ébulliomètre en fonctionnement. La concentration de la solution est donc systématiquement plus élevée que prévue.

On tourne cette difficulté en faisant des mesures comparatives avec un produit de masse moléculaire connue.

Soient M et Δt la masse moléculaire et la différence de température d'ébullition du solvant et de la solution, m la quantité du soluté. Avec le même volume de solvant, nous avons:

$$M = Me \frac{\Delta te}{\Delta t} \cdot \frac{m}{me} ;$$

L'indice e indique les valeurs relatives à l'étalon.

La constante d'ébulliométrie du sulfure de carbone étant relativement petite (k = 2340), les masses moléculaires sont trop élevées pour obtenir des résultats précis avec ce type d'appareil.

VI - Relation entre la viscosité intrinsèque et la masse moléculaire

Le Tableau 10 résume les résultats d'une série de mesures.

Fraction	M	[η]
1	9 000	12,1
2	8 300	12,9
3	8 000	9,0 (a)
4	7 200	11,5
5	7 100	9,6
6	7 000	9,4
7	6 800	8,6 (a)
8	6 700	9,1
9	6 000	8,25
10	4 500	7,5
11	4 300	6,1
12	4 200	5,4
13	3 000	4,4
brut	5 100	6,6

(a) résultat apparemment aberrant

Tableau 10

En figurant $\log[\eta]$ en fonction de $\log M$, on voit que les points se placent sur une droite (Figure 1). La loi $[\eta] = KM^{\alpha}$ est donc vérifiée. Tenant compte des incertitudes expérimentales, nous avons retenu la relation :

$$[\eta] = 2,9 \cdot 10^{-3} M^{0,9}$$

B - PROPRIETES CHIMIQUES

I - Composition centésimale des poly(pentaméthylène-mercure)

La composition centésimale d'aucun échantillon ne correspond au cas idéal $+[(CH_2)_5\text{-}Hg\text{-}]_n$; la teneur en mercure est trop faible. Cela était à prévoir, car nous avons vu dans la première partie de ce mémoire que l'échange du lithium contre le mercure s'accompagne d'une réaction plus ou moins importante de soudure des radicaux liés au lithien. D'autres causes viennent concourir au même résultat : réaction de Würtz lors de l'action du lithium sur le dibromo-1,5 pentane, terminaisons des chaînes par du brome. Ce qui étonne est la faiblesse de l'écart entre la composition idéale $[\text{-}(CH_2)_5\text{-}Hg\text{-}]_n$ et la composition effective des différentes fractions. Il est vrai que le solvant est ici l'éther au lieu du benzène et que ce dilithien se comporte peut être différemment d'un monolithien. Nous montrerons d'ailleurs d'une façon plus directe que les polymères sont constitués, dans une proportion proche de 90 %, d'un enchaînement de motifs $[\text{-}(CH_2)_5\text{-}Hg\text{-}]_n$.

Le Tableau 11 donne les résultats de l'analyse élémentaire de tous les échantillons fournis par un des fractionnements.

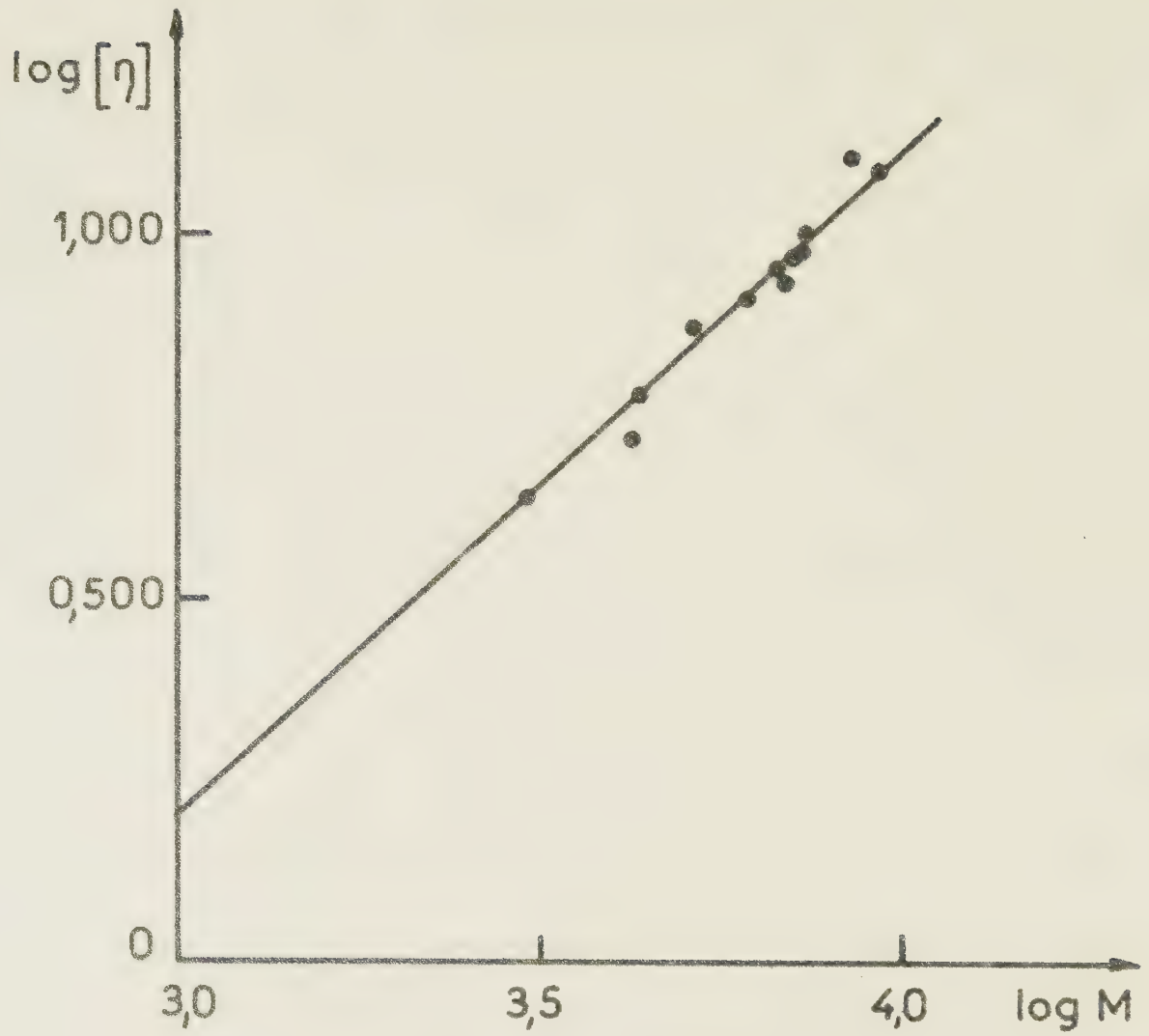


Fig. 1 Relation entre $[\eta]$ et M

Fraction	C %	H %	Br %	Hg %	Somme à titre de vérification
$C_5H_{10}Hg$ calc.	22,18	3,72	néant	74,11	100,01
1	23,76	3,77	0,76	71,74	100,03
2	23,58	4,01	0,53	71,93	100,05
3	23,77	3,61	néant	72,87	100,25
4	23,58	4,01	0,39	72,22	100,20
5	23,54	3,80	0,95	71,84	100,13
6	23,53	3,92	1,04	71,44	99,93
7	23,79	3,87	0,77	71,70	100,13
8	23,48	3,89	1,78	70,90	100,05
9	23,59	3,91	néant	72,59	100,09
10	23,92	3,82	0,94	71,41	100,09
11	23,30	3,89	0,31	72,53	100,03
12	24,27	4,14	0,86	70,88	100,15
13	24,24	4,14	0,61	70,84	100,03
14	23,93	4,00	1,38	70,66	99,97
15	15,38	2,90	23,79	58,23	100,30
brut	22,05	3,96	2,74	71,39	100,14

Tableau 11 - Analyse élémentaire des différentes fractions

On voit qu'il n'y a pas de relation simple entre la teneur en brome et la masse moléculaire des fractions. (Voir Tableau 12 qui se rapporte au même fractionnement). A l'exception des fractions 3 et 9, qui ne contiennent que des substances

exemptes d'halogène, chaque fraction doit être considérée comme un mélange de produits contenant un, deux ou aucun atome de brome.

La composition centésimale de F_{15} correspond à un corps de formule brute $C_7H_{17}Br_2Hg_2$. Il ne peut s'agir que d'un mélange de produits de décomposition qui s'accumulent peu à peu au cours du fractionnement.

Dans le Tableau 12, nous donnons :

a) la viscosité intrinsèque $[\eta]$;

b) les valeurs de K calculées en appliquant la loi de Huggins : $\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K[\eta]^2$. Si elle était satisfaite, ces valeurs seraient toutes égales;

c) la pente $\frac{\eta_{sp}}{c^2}$ de la droite $\frac{\eta_{sp}}{c}$ en fonction de la concentration c;

d) la masse moléculaire $\overline{M}$.

Ces valeurs se rapportent aux fractions dont nous avons donné la composition centésimale (Tableau 11).

Nous voyons que des irrégularités de $\frac{\eta_{sp}}{c}$ se produisent pour les fractions 3 et 9. Pour (3), la valeur de $\frac{\eta_{sp}}{c^2}$, égale à $1,65.10^{-2}$, se trouve encadrée entre deux fois $1,30.10^{-2}$, pour (9), $0,35.10^{-2}$ entre $0,30.10^{-2}$ et $0,23.10^{-2}$.

Ces anomalies sont encore plus frappantes si l'on considère l'ensemble des courbes (Figure 2).

Or, les fractions (3) et (9) sont les seules qui soient exemptes de brome, ce qui nous fait supposer qu'elles contiennent un pourcentage élevé de cycles.

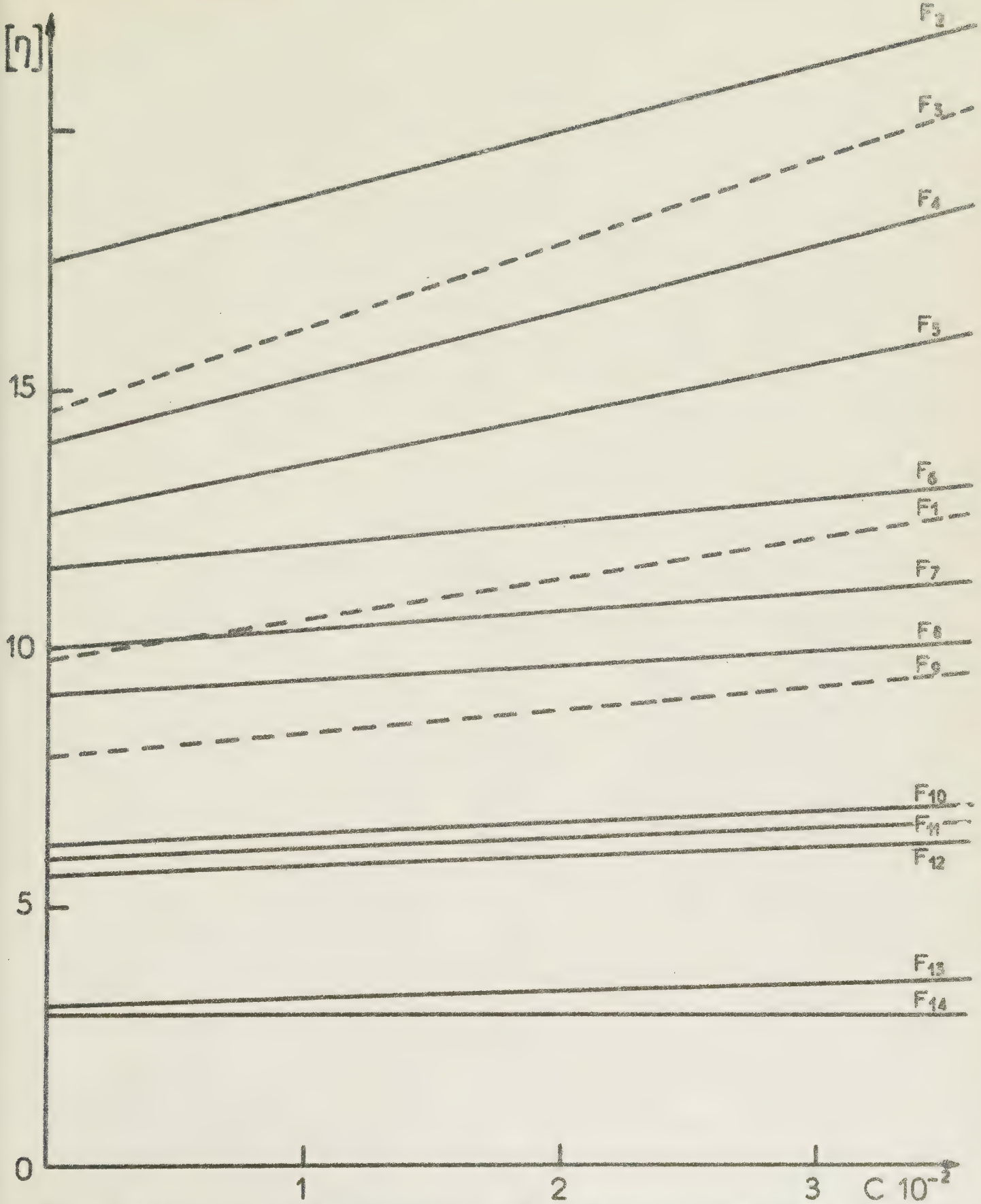


Fig. 2 Viscosités des fractions de polypentaméthylène-mercure

Les résultats relatifs à la fraction (1) sont aberrants; elle doit contenir une part importante des impuretés du polymère brut.

Nous n'avons pas tracé la courbe de répartition, car les fractions évoluant en solution pendant le fractionnement, les masses moléculaires moyennes trouvées sont trop petites. En principe, on pourrait corriger les chiffres trouvés en se basant sur la courbe de dégradation (voir Figure 3), mais en pratique ce calcul serait trop approximatif puisque les dégradations ne se font pas dans des conditions identiques.

Fraction	Poids de fraction %	$[\eta]$	k (loi de Huggins)	$\frac{\eta sp}{c^2} \cdot 10^{-2}$	$\overline{M}$
1	1,9	9,8	0,83	0,80	7 300
2	10,6	17,5	0,28	1,30	14 300
3	5,2	14,6	0,77	1,65 *	12 000
4	4,6	14,0	0,66	1,30	11 200
5	3,8	12,6	0,62	1,00	10 000
6	5,1	11,6	0,64	0,95	9 300
7	9,6	10,0	0,38	0,38	7 700
8	6,5	9,1	0,41	0,30	7 200
9	4,5	7,9	0,54	0,35 *	6 000
10	3,3	6,2	0,57	0,23	4 600
11	3,4	5,9	0,69	0,22	4 300
12	4,7	5,6	0,64	0,20	4 100
13	10,4	3,1	1,04	0,15	2 100
14	1,7	2,9	-	0,00	2 000
15	10,8	-	-	-	-

* pentes trop élevées

Tableau 12

II - Action de la chaleur sur le poly(pentaméthylène-mercure)

2 g de poly(pentaméthylène-mercure) sont introduits dans un tube scellé d'un volume de 20 cm^3 sous 10^{-3} mm Hg, que l'on place dans un four, durant 12 heures. Le polymère résiste à ce traitement jusqu'à 160° C. La décomposition commence entre 160° C et 170° C, ainsi qu'en témoigne l'apparition de gouttelettes de mercure. Le résidu organique est solide. Portés à 175° C, les polymères cèdent la totalité de leur métal et le résidu organique devient huileux.

Lorsqu'on effectue le chauffage à 160° C dans un appareil à sublimation sous 5 . 10^{-5} mm Hg on recueille sur la paroi froide (mélange de carboglace et d'alcool isopropylique) un distillat de cyclo-dipentaméthylène-mercure.

Cette dépolymérisation en dimère cyclique s'obtient plus commodément en faisant bouillir à reflux une solution à 1 % du polymère, ou même une suspension de celui-ci dans un liquide non solvant. A température égale, elle est plus rapide en solution qu'en mélange hétérogène; en solution, elle est d'autant plus rapide que la température est élevée.

Ainsi, dans l'eau à 100° C, qui ne dissout ni le polymère fondu, ni le dimère, au bout de 8 jours, la transformation est encore partielle. Elle est complète en 24 heures pour une solution pyridinique (Eb = 115° C) ou toluénique (Eb = 111° C), mais il faut :

7 jours en solution dans le benzène
(Eb = 80° C)

12 jours en solution dans l'acétone
(Eb = 56° C)

Si le volume de solvant n'est pas suffisant pour dissoudre le polymère fondu, la réaction est beaucoup plus lente. Dans le benzène par exemple, elle n'est pas terminée en 15 jours. Cette propriété peut être interprétée comme une généralisation de l'échange des radicaux [36] entre di-alkyl-mercures :

$$R - Hg - R + R' - Hg - R' \rightarrow 2\ R - Hg - R'$$

(Les liaisons nouvelles sont figurées en pointillé).

La même réaction aura lieu entre deux macromolécules, ou à l'intérieur d'elles :

$$-(CH_2)_5-Hg-(CH_2)_5-Hg-(CH_2)_5-Hg-(CH_2)_5-Hg-$$

En première approximation tout au moins, la vitesse de réaction dépend beaucoup plus de la température du traitement que de la nature du solvant, à condition que ce dernier dissolve le polymère fondu entièrement.

Par ailleurs, elle est d'autant plus importante que la masse moléculaire du polymère dissous est élevée, ainsi que le montre la Figure 3 qui illustre en fonction du temps la variation de la masse moléculaire d'un polymère en solution dans le sulfure de carbone à la tempéraure ordinaire.
A température plus élevée, le rendement en dimère étant voisin de 90 %, nous avons là une preuve directe de la présence dans le polymère d'enchaînements de motifs $-(CH_2)_5-Hg-$, et cela

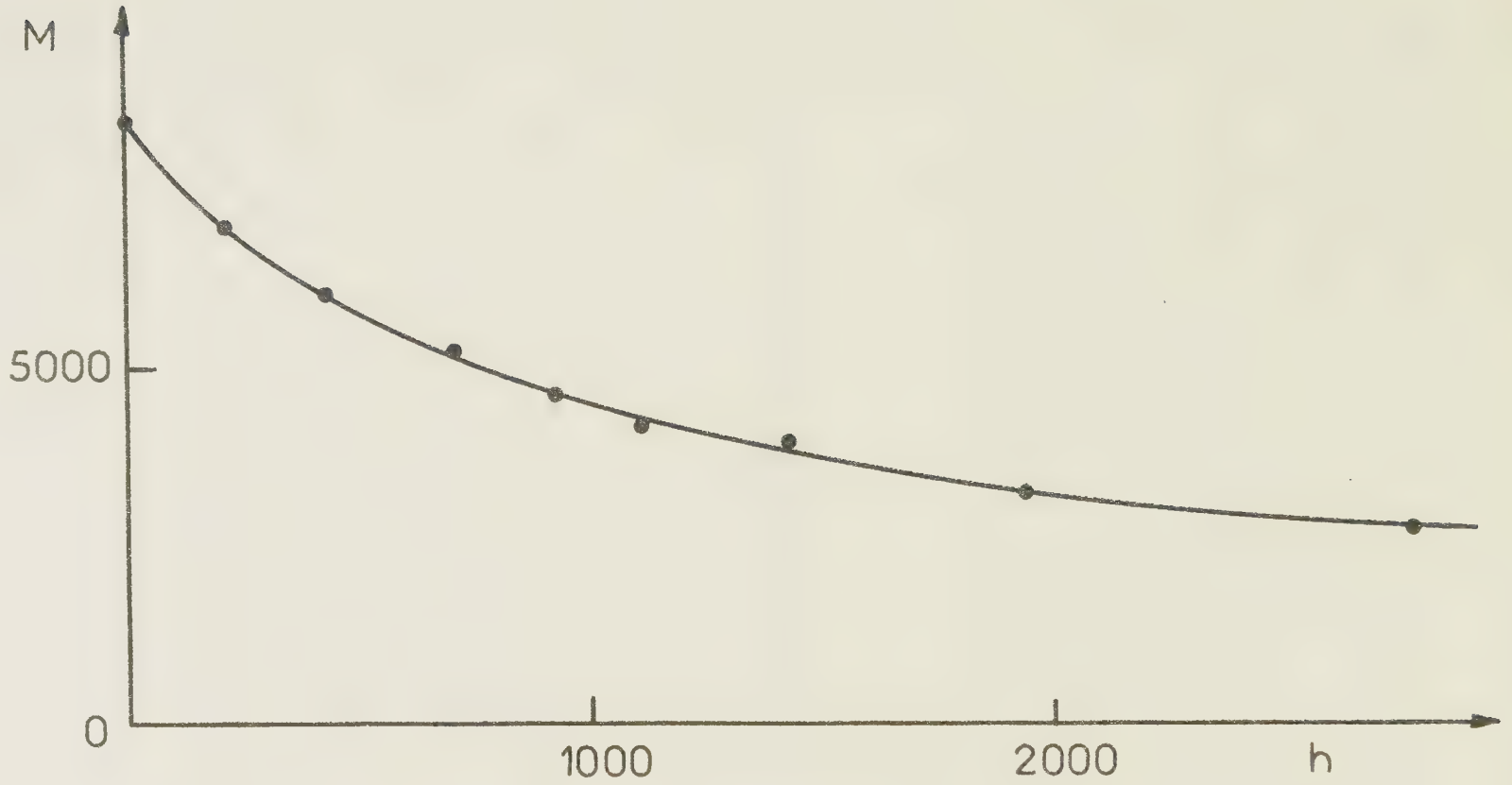


Fig. 3 Dégradation du polypentaméthylène-mercure en solution

dans les mêmes proportions. Du point de vue pratique, cette dépolymérisation est la dernière étape d'une méthode de préparation du cyclo-dipentaméthylène-mercure.

Il vaut mieux alors prendre le benzène comme solvant. S'il présente l'inconvénient d'exiger un long chauffage, l'isolement du cyclo-dipentaméthylène-mercure est ensuite facile; dissous dans la pyridine ou le toluène, il ne précipite pas par le méthanol. Il faut alors distiller le toluène à siccité, ou précipiter la solution pyridinique par l'eau. On reprend ensuite les produits par le benzène et précipite par le méthanol.

III - Stabilité des poly(pentaméthylène-mercure)

Nous avons vu qu'en solution, les polymères se dégradent rapidement, et qu'à chaud, cette dégradation va jusqu'au dimère cyclique.

A l'état solide, les polymères sont aussi instables, et cela même à l'abri de la lumière à - 5° C. Mais, dans ces conditions, le phénomène est plus complexe, car la composition centésimale des produits formés change. Ainsi, en quelques jours, le polymère, qui, fraîchement préparé, se présente sous l'aspect d'une poudre blanche inodore, devient gris par l'apparition de minuscules gouttelettes de mercure et dégage une odeur caractéristique. Exposé à la lumière diffuse, à la température ambiante, ces signes apparaissent déjà après 24 heures.

Après 2 à 3 mois, cette décomposition se ralentit. La masse moléculaire du polymère est alors suffisamment basse pour que le produit accuse une stabilité comparable à celle des organo-mercuriques classiques.

En résumé, nous avons observé deux modes de dégradation :

a) une décomposition caractérisée par l'apparition de mercure;

b) un abaissement de la masse moléculaire sans changement de la composition centésimale.

Ces observations s'expliquent par le mécanisme suivant: Lorsque se produit une rupture d'une liaisons carbone-mercure, deux solutions sont possibles :

a) à l'état solide, la molécule perd son mercure, et il se reforme une liaison carbone-carbone, ce qui conduit à une paraffine.

b) en solution, ou à température élevée, les centres actifs qui viennent de se créer sont suffisamment mobiles pour pouvoir réagir sur une autre liaison carbone-mercure, ce qui fait aboutir la dégradation au dimère cyclique stable.

Conclusion : Il y a peu d'espoir de préparer des poly(pentaméthylène-mercure) de masses moléculaires élevées, du moins par action du dilithio-1,5 pentane sur le mercure. Cette synthèse n'est achevée qu'au bout de plusieurs jours, la réaction de dégradation intervient donc de façon notable bien avant la fin de celle-ci.

IV - Action de métaux bivalents

Les organo-mercuriques échangent en ébullition leur métal avec le zinc granulé [37]. Nous avons essayé d'appliquer cette réaction au polymère avec quelques métaux bivalents.

A une solution benzénique du polymère, on ajoute un grand excès de cobalt, nickel, cuivre, zinc, molybdène ou cadmium pulvérisé. On porte à ébullition sous argon pendant

7 jours, temps que met le polymère pour se transformer intégralement en cyclo-dipentaméthylène-mercure.

Après refroidissement et décantation de la phase solide, qui est uniquement de la poudre métallique , le benzène est prélevé à la pipette, puis évaporé à siccité. Les résidus minéralisés contiennent seulement le mercure provenant du cyclo-pentaméthylène-mercure et, avec le cadmium, des traces de ce métal.

Nous avons poursuivi les essais avec le cadmium en chauffant à 150° C un mélange de 1 g de métal et 1 g de polymère. Pour cela, le mélange est introduit dans un tube scellé sous 10^{-3} mm Hg. Après 24 heures de chauffage, le tube est ouvert, et la pâte jaune qui s'est formée est traitée par 20 cm^3 de benzène. Ce dernier est filtré, puis centrifugé deux fois durant une heure à 14 500 t/mn. La première centrifugation provoque le dépôt d'une petite quantité de matière pulvérulente jaune, qui est de l'oxyde de cadmium probablement contenu dans la poudre de métal utilisée; la deuxième a pour but de vérifier que toute trace de matière en suspension est éliminée. Cette précaution nous semblait nécessaire puisqu'au préalable, 4 centrifugations d'une heure à 5 000 t/mn se sont avérées inefficaces.

Le benzène est chassé par distillation. Il subsiste maintenant une suspension de particules solides noyées dans une huile jaune. Ce mélange est traité pendant 2 heures par de l'acide nitrique concentré bouillant. L'acide, chassé par distillation sous 12 mm Hg, laisse un résidu solide jaune dans lequel nous avons caractérisé le cadmium par les méthodes classiques.

Nous avons arrêté nos essais à ce stade sans avoir identifié de façon précise l'organo-cadmien. En chauffant seulement à 100° C, il ne se forme pas d'organo-cadmien.

Nous avons répété les mêmes opérations en tube scellé à 150° C pour un mélange de 1 g de polymère et 1,6 g de zinc. Afin d'éviter l'inflammation d'un organo-zincique éventuel, le tube est ouvert sous une couche de benzène. La solution est alors traitée comme précédemment. Nous avons constaté que le nouveau métal s'est lié à la substance organique. Les produits n'ont pas été identifiés.

* * *

* * * *

PROPRIETES DES POLYMERES OBTENUS A PARTIR DE $Li-(CH_2)_n-Li$

POUR $n \neq 5$

A - COMPOSITION CENTESIMALE

Dans le Tableau 13 sont rassemblés les résultats de l'analyse élémentaire des polymères et leurs formules, à partir desquelles nous avons calculé la proportion N % des motifs $-(CH_2)_{2n}-Hg$ par rapport à $-(CH_2)_n-Hg$. Nous avons négligé le brome contenu dans les polymères, car la teneur de ce dernier est trop faible pour modifier sensiblement les résultats. Dans le Tableau 13 figurent à titre de comparaison les chiffres relatifs au polymère pour lequel n = 5.

n	C %	H %	Hg %	Formule	N %
4	19,88	3,39	76,47	$-(CH_2)_{4,4}-Hg$	10
5	22,05	3,96	71,39	$-(CH_2)_{5,2}-Hg$	4
7	33,01	5,61	61,29	$-(CH_2)_{8,9}-Hg$	27
8	38,68	6,76	53,83	$-(CH_2)_{12}-Hg$	50
9	45,07	7,87	47,00	$-(CH_2)_{16}-Hg$	78
10	50,12	8,44	40,02	$-(CH_2)_{21}-Hg$	110

Tableau 13

On voit que, sauf pour n = 5, le nombre de motifs $-(CH_2)_{2\ n}-Hg-$ croît considérablement avec n. Rappelons que ceux-ci trouvent leur origine à la fois dans la réaction de Würtz lors de la préparation des dilithio-alcanes, et dans l'action du mercure sur ces derniers.

B - STABILITE

Tous ces polymères sont instables. Ils se décomposent d'autant plus rapidement que n est plus petit. A l'abri de la lumière et à - 5° C, pour n = 4 le produit cède déjà du métal après deux jours, tandis que, pour n = 10 il se conserve dans les mêmes conditions, sans signe de décomposition, pendant 3 semaines environ.

C - SOLUBILITE

Les poly(méthylène-mercures) sont solubles à la température ordinaire dans le sulfure de carbone jusqu'à n = 8. Quand n = 9 et 10, ils ne s'y dissolvent qu'à chaud.

Comme c'est le cas pour le poly(pentaméthylène-mercure), tous les polymères se dissolvent dans les solvants courants à l'ébullition lorsque la température de celle-ci est supérieure à 70° C. Ces solutions chaudes ne sont pas utilisables pour des mesures physiques, car les solutés s'y dégradent rapidement.

A la température ordinaire, le benzène dissout partiellement le polymère obtenu pour n = 10. Les produits solubles peuvent être fractionnés par addition progressive de méthanol à leurs solutions benzéniques. Nous avons obtenu aussi deux fractions de masses moléculaires 845 et 1 150, ce qui correspond, avec une très bonne précision, à la masse moléculaire d'un dimère et d'un trimère linéaires respectivement :

$$M \qquad H-\left[(CH_2)_{10}\ Hg\right]_2-(CH_2)_{10}-H = 824$$

$$M \qquad H-\left[(CH_2)_{10}\ Hg\right]_3-(CH_2)_{10}-H = 1150$$

En solution benzénique, ces produits réagissent avec un excès d'iodure mercurique. Le précipité formé est filtré, dissous dans la pyridine et précipité par le méthanol. Le nouveau précipité est du diiodomercuri-1,10 éthane, F = 194° C. Le filtrat benzénique précédent est également précipité par le méthanol. Le solide est filtré et recristallisé dans l'hexane. On isole ainsi de l'iodomercuri-1 éthane, F = 139° C. Nous avons donc effectivement un dimère et un trimère linéaires :

$$H\text{-}(CH_2)_{10}\text{-}Hg\text{-}(CH_2)_{10}\text{-}Hg\text{-}(CH_2)_{10}\text{-}H + 2\ HgI_2 \rightarrow$$

$$2\ H\text{-}(CH_2)_{10}\text{-}HgI + IHg\text{-}(CH_2)_{10}\text{-}HgI$$

La réaction de l'iodure mercurique sur le trimère s'écrit de la même manière.

D - DEGRADATION THERMIQUE

Parmi les produits solubles dans l'éther, obtenus par action du mercure sur les dilithio-alcanes pour lesquels $n \neq 5$, nous n'avons pas réussi à isoler un dimère cyclique comparable au cyclo-dipentaméthylène-mercure. Nous avons encore essayé de préparer des dimères cycliques par dégradation thermique des polymères.

On dissout 10 g de polymères dans 100 cm^3 de toluène à l'ébullition et prolonge celle-ci durant une semaine. Le solvant est distillé sous pression réduite, et le résidu repris par 100 cm^3 de benzène. On filtre et précipite par le méthanol.

La masse moléculaire des produits de dégradation est déterminée par cryométrie ou ébulliométrie. Les résultats de ces mesures sont rassemblés dans le Tableau 13. Les masses moléculaires calculées des dimères cycliques et linéaires y figurent, à titre de comparaison.

Polymère dégradé $\left[(CH_2)_nHg\right]_m$	Trouvé	Masses moléculaires $\left[(CH_2)_nHg\right]_2$	$H\left[(CH_2)_nHg\right]_2-(CH_2)_n-H$
n = 4	580	513	571
n = 7	750	598	698
n = 8	924	626	740
n = 9	647	653	782
n = 10	785	682	824

Tableau 13

L'analyse élémentaire des produits dégradés met en évidence la présence de 1 à 2 % de brome; ces substances sont donc impures. Des essais de chromatographie sur colonne d'alumine n'ont pas donné de résultat.

* * *

* * * *

RESUME DE L'ACTION DU MERCURE SUR LES DILITHIO-ALCANES

Les solutions éthérées de dilithio-alcanes, de formule générale $Li-(CH_2)_n-Li$, pour lesquels n = 4, 5, 6, 7, 8, 9 et 10, préparés par action du métal sur les dibromo-alcanes, réagissent avec le mercure. On obtient un éventail de produits :

a) des hydrocarbures $H-(CH_2)_n-H$;
b) des dialkyl-mercures $H-(CH_2)_n-Hg-(CH_2)_n-H$;
c) des paraffines et oligomères plus ou moins bien définis;
d) des polymères organo-mercuriques comportant une proportion importante des motifs attendus $-(CH_2)_n-Hg-$;
e) un dimère cyclique bien cristallisé lorsque n = 5.

Le dilithio-1,6 hexane ne réagit pratiquement pas par suite de son insolubilité, et les produits de la réaction ne s'obtiennent qu'avec un rendement infime.

Les hydrocarbures $H-(CH_2)_n-H$ et les dialkyl-mercures $H-(CH_2)_n-Hg-(CH_2)_n-H$ trouvent leur origine dans l'action de l'eau sur les solutions des dilithiens après traitement par le mercure, car ces dernières contiennent encore des dilithiens $Li-(CH_2)_n-Li$ intacts et des organo-dilithiens intermédiaires du type $Li-(CH_2)_5-Hg-(CH_2)_5-Li$.

Les polymères n'ont pas une structure régulière; ils contiennent des motifs $Hg-(CH_2)_n-(CH_2)_n-Hg$ dûs à une réaction de condensation. Celle-ci se produit à la fois pendant la préparation des dilithio-alcanes, et par action du mercure sur le dérivé dilithié. Remarquons que la proportion de ces séquences croît avec n.

La masse moléculaire des polymères organo-mercuriques n'est pas élevée. Elle est limitée pour deux raisons : la solution qui réagit contient des éléments actifs à une seule extré-

mité de leur chaîne et, en outre, les polymères organo-mercuriques se dégradent spontanément. Cette dégradation est d'autant plus rapide que la masse moléculaire est élevée.

L'étude physique de ces composés est malaisée. En effet, lorsqu'on possède un bon solvant, à savoir le sulfure de carbone pour le poly(pentaméthylène-mercrure), les polymères y sont instables; et quand leur stabilité est meilleure, comme dans le cas du poly(décaméthylène-mercure), ils sont insolubles à la température ambiante. Or, nous ne pouvons pas travailler à température élevée puisqu'alors, dans tous les cas, les polymères se dégradent.

Nous avons obtenu les meilleurs résultats avec le dilithio-1,5 pentane. Ce dernier se prépare avec facilité et son action sur le mercure conduit à des polymères avec un rendement excellent.

La dégradation thermique du poly(pentaméthylène-mercure) a montré que ce dernier contient 90 % de séquences $-Hg-(CH_2)_5-$. La structure de ces polymères est donc plus régulière que prévue, si l'on se réfère à l'action du mercure sur le butyllithium, qui conduit à une proportion importante d'octane.

Le cyclo-dipentaméthylène-mercure, que l'on obtient soit par action du mercure sur le dilithio-1,5 pentane, soit par dégradation thermique du poly(pentaméthylène-mercure), semble tenir une place privilégiée. En effet, nous n'avons plus retrouvé cette cyclisation lorsque n est différent de 5.

* * *

* * * *

C O N C L U S I O N S

Notre travail a pour objet l'action du mercure sur les organo-lithiens. Dans une première partie, nous avons expérimenté une vingtaine de monolithiens R-Li, le lithium étant lié à un carbone saturé ou à un carbone arylique.

Dans la deuxième partie, nous avons étendu nos recherches aux dilithiens, l'objectif étant de réaliser la synthèse de poly(organo-mercuriques).

Les principaux résultats que nous avons obtenus se résument ainsi :

1) Lorsqu'on agite du mercure avec une solution d'organo-lithien, deux réactions peuvent se produire :

   a) l'arrachement du lithium, et la soudure deux à deux des radicaux qui lui étaient liés.

   $$2\ RLi \xrightarrow{Hg} R\text{-}R + 2\ Li\ (amalgamé)$$

   b) la substitution du mercure au lithium.

   $$2\ RLi + Hg \rightleftarrows R\text{-}Hg\text{-}R + 2\ Li\ (amalgamé)$$

   Cette réaction est en principe réversible, mais il se peut que l'état d'équilibre soit très en faveur de l'un ou l'autre des deux membres de l'équation précédente. Les données de la bibliographie sur ces phénomènes étaient très pauvres.

2) La réaction 1 a) est particulièrement importante avec les alkyl-lithiens. L'hydrocarbure R-R n'est pas précédé par la formation du dialkyl-mercure R-Hg-R instable.

3) La réaction 1 b) a lieu dans le sens de gauche à droite avec les alkyl-lithiens primaires et secondaires. Cependant, lorsque le carbone secondaire lié au lithium est substitué par un ou deux radicaux phényle, il ne se produit pas de réaction.

4) Quand le lithium est lié à un carbone tertiaire, la réaction 1 b) se produit uniquement dans le sens de droite à gauche.

5) La réaction 1 b) a lieu dans les deux sens quand le lithium est lié à un carbone aromatique, à l'exception du lithio-1 naphtalène qui ne réagit pas.

L'état d'équilibre n'est pas sensiblement modifié si l'on remplace l'amalgame de lithium formé par du mercure pur. Cela est en accord avec la loi d'action de masse :

$$\left[R\text{-}Hg\text{-}R\right] = K \left[R\text{-}Li\right]^2$$

L'invariance de K résulte de la très faible solubilité de l'amalgame de lithium dans le mercure qui assure l'invariance de la composition de cette phase.

6) Les dérivés lithiés ω,ω' des hydrocarbures saturés normaux $C_nH_{2\ n+2}$, pour lesquels n = 4, 5, 6, 7, 8, 9 et 10, réagissent sur le mercure en donnant des polymères organo-mercuriques. Parmi eux, le dilithio-1,5 pentane donne les meilleurs résultats, tandis que le dilithio-1,6 hexane, très peu soluble, ne conduit aux poly(organo-mercurique) qu'avec un rendement infime.

7) Les polymères organo-mercuriques ne se dissolvent que dans le sulfure de carbone. Ce sont des composés instables. Leur dégradation spontanée conduit soit à une paraffine, soit à un organo-mercurique de masse moléculaire plus petite. En solution, à une température plus élevée, allant jusqu'à 115° C, la dégradation du poly(pentaméthylène-mercure) aboutit au dimère cyclique avec un rendement de 90 %. C'est là une méthode de préparation de ce produit. Les polymères fondus subissent la même dégradation.

8) La structure des poly-alkyl-mercures n'est pas régulière. A côté des motifs $-(CH_2)_n-Hg-$ figure une proportion importante de motifs $-(CH_2)_{2n}-Hg$. Cette proportion croît avec n.

9) Pour n = 5, nous avons effectué un fractionnement des polymères bruts, le solvant étant le sulfure de carbone et le précipitant l'acétate d'éthyle, ce qui nous a permis d'isoler une quinzaine de fractions. Les valeurs de leurs viscosités intrinsèques respectives obéissent à la loi classique $[\eta] = K M^{\alpha}$, avec $K = 2,9 .10^{-3}$ et $\alpha = 0,9$. La valeur élevée de α fait penser que les molécules de poly(pentaméthylène-mercure) affecteraient la forme de bâtonnets rigides. Ces fractions contiennent une proportion appréciable de polymères bromés à l'une ou aux deux extrémités de la chaîne. Deux d'entre elles cependant ne contiennent pas d'halogènes; elles se signalent en outre par des pentes $\frac{\eta_{sp}}{c}$ qui diffèrent de celles de la série précédente.

10) Jusqu'ici, la structure du cyclo-dipentaméthylène/mercure/n'avait pas été établie de façon certaine; c'est pourquoi nous avons cherché à résoudre ce problème par l'étude des produits formés par action sur ce composé de l'iodure mercurique et des halogènes.

a) L'iodure mercurique, employé en quantité équimoléculaire, donne avec un rendement quantitatif le diiodomercuri-1,1' diamyl-mercure. Cette réaction suffit, à elle seule, à lever toute ambiguïté.

b) Les produits formés par action du brome ou de l'iode sur le cyclo-dipentaméthylène-mercure confirment la validité

de sa structure de dimère cyclique. En effet, on isole parmi les produits de la réaction l'halogéno-mercuri-1 halogéno-1' diamyl-mercure.

Des essais, dont nous n'avons pas fait état dans ce mémoire, montrent que le gallium, liquide à 29° C, réagit sur le butyl-lithium [39].

Par ailleurs, nous avons mentionné que le zinc et le cadmium se substituaient au mercure, à vrai dire, avec un faible rendement. Il n'est donc pas interdit d'espérer que notre travail ouvrirait la voie à de nouvelles synthèses d'organo-métalliques simples ou polymères.

* * *

* * * *

B I B L I O G R A P H I E

1) K. ZIEGLER, M. COLONIUS, Ann. Chem., 479, 135 (1930)

2) W. SCHLENK, J. HOLTZ, Ber., 50, 272 (1917)

3) K. ZIEGLER, Ber., 64, 445 (1931)

4) W. SCHLENK, E. BERGMANN, Ann. Chem., 463, 6 (1928)

5) T. TALALAEVA, K. KOCHESHKOV, J. Gen. Chem. (URSS), 8, 1931 (1938)
Chem. Abst., 5819 (1939)

6) a) H. GILMAN, A. HAUBEIN, J.amer. Chem.soc., 66, 1515 (1944)

b) H. GILMAN, F. CARTLEDGE, J. organomet. Chem., 5, 48 (1966)

c) C. KENNETH, J. EBERLY, J. org. Chem., 26, 1309 (1961)

7) C. KAMIENSKI, D. ESMAY, J. org. Chem., 25, 1115 (1960)

8) a) H. GILMAN, E. ZOELLNER, W. SELBY,
J.amer.chem.soc., 54, 1957 (1932)

b) H. GILMAN, E. ZOELNER, W. SELBY,
J.amer.chem.soc., 55, 1952 (1933)

c) H. GILMAN, W. LANGHAM, W. MOORE,
J.amer.chem.soc., 62, 2327 (1940)

d) H. GILMAN, J. BELL, C. BRANNER,
J.amer.chem.soc., 71, 1499 (1949)

e) E. TERRES, V. FELDE, K. HUBBUCK,
Erdöl und Kohle, 13, 84 (1960)

9) L. BURWELL, Chem. Rev., 54, 615 (1954)

10) W. GLAZE, R. WEST, J.amer.chem.soc., 82, 4437 (1960)

11) H. GILMAN, R. GORSICH, J.amer.chem.soc., 77, 3134 (1955)

12) H. GILMAN, M. McNINCH, J.amer.chem.soc., 26, 3723 (1961)

13) a) F. HEIN, E. PETZNER, K. WAGLER,
Z. anorg.allg.Chem., 141, 161 (1924)

b) H. GILMAN, F. MOORE, R. JONES,
J.amer.chem.soc., 63, 2482 (1941)

14) a) K. ZIEGLER, F. DERSH, Ber., 64, 448 (1931)

b) T. TALALAEVA, K. KOCHESHKOV,
Bull. Acad. Sic., (URSS), Chem. Abst. 48 (12672) (1954)

15) W. SCHLENK, Ann. Chem., 473, 57 (1929)

16) H. GILMAN, F. MOORE, O. BRAINE,
J.amer.chem.soc., 63, 2479 (1941)

17) H. NORMANT, B/ ANGELO, Bull.Soc. chim., 1988 (1961)

18) F. HAGER, C. MARVEL, J.amer.chem.soc., 48, 2689 (1926)

19) C. MARVEL, H.CALVERY, J.amer.chem.soc., 45, 820 (1923)

20) R. OTTO, G. MÖRIES, Ann.Chem., 147, 166 (1868)

21)a) H. GILMAN, B. GEJ, J. org. Chem., 22, 447 (1957)

b) H. GILMAN, G. SCHWEBKE, J. organometal.Chem., 4, 487 (1965)

22) G. SAND, K. HOFMANN , Ber., 33, 1358 (1900)
Ber., 34, 1385 (1901)
Ber., 34, 2910 (1901)

23) R. SUMMERBELL, J. STEPHENS,
J.amer.chem.soc., 77, 6080 (1955)

24) J. BRAUN, Ber., 46, 1782 (1913)

25) S. HILPERT, G. GRÜTTNER, Ber., 47, 186 (1914)

26) J. BRAUN, Ber., 47, 490 (1914)

27) D. MARTIN, Thèse 3e. Cycle, Strasbourg (1959)

28) M. KOTON, T. KISELEVA, F. FLORINSKI,
J. Polymer Sci., 52, 237 (1961)

29) R. SMIRNOV, Vysokomol. Soedi., 2, 679 (1960)
Chem. Abst., 55, 8910 (1961)
" " 55, 4023 (1961)

30) A. PASHKOV, M. ITKINA, V. ALEKSANDROVA,
Prom. Obraztsy Tovarnye, Znaki, 43, 73 (1966)
URSS 181 277
Chem. Abst., 13882 (1966)

31) K. BRODERSON, J. KUNKEL, Ber., 91, 2698 (1958)

32) R. WEST, E. ROCHOW, J. org.Chem., 18, 1739 (1953)

33) BELLAMY, "The infra-red spectra of complex molecular"
Wiley et Sons (New-York)(1958)

34) L. PESCI, Gazz. Chim. ital., 423, 2 (1895)

35) M. HUGGINS, J.amer.chem.soc., 64, 2716 (1942)

36) G. CALINGAERT, M. SOROOS, V. HNIZDA,
J.amer.cehm.soc., 62, 1107 (1940)

37) C.McCOY, A. ALLRED, J.amer.chem.soc., 84, 912 (1962)

38) GMELIN, "Handbuch der anorganischen Chemie"

39) G. BEINERT, J. PARROD, C.R.Acad. Sci., 263, 492 (1966)

P L A N

	Pages
INTRODUCTION	1
ACTION DU MERCURE SUR LES ORGANO-MONOLITHIENS	
A - TRAVAUX ANTERIEURS	2
B - ETUDE DE LA RÉACTION	
I - Généralités	3
II - Dosage de l'organo-lithien	6
III - Préparation d'organo-mercuriques R-Hg-R	
1) Cas d'un radical R primaire	7
2) Cas d'un radical R secondaire	15
3) Cas d'un radical R tertiaire	20
4) Cas d'un radical aromatique	23
5) Cas d'un radical naphtyle	27
6) Cas d'un diradical	31
IV - Action d'un organo-mercurique sur l'amalgame de lithium	35
1) Travaux antérieurs	
2) Etude de la réaction	36
V - Réaction de condensation	40
1) Butyl-lithium normal	
2) " " secondaire	
3) Phényl-lithium	
VI - Rôle du solvant	46
1) Cas du butyl-lithium normal	
2) Cas du benzyl-lithium	
3) Cas du butyl-lithium tertiaire	

Pages

VII - Résumé de l'action du mercure sur les organo-monolithiens 48

ACTION DU MERCURE SUR LES ORGANO-DILITHIENS

A - TRAVAUX ANTERIEURS 52

B - ETUDE DE LA REACTION

I - Introduction 56

II - Préparation de dilithio-ω,ω' alcanes 57

III - Action du mercure sur les dilithio-ω,ω' alcanes 60

1) Technique générale

2) Poly(tétraméthylène-mercure) 62

3) Poly(pentaméthylène-mercure) 64

4) Poly(hexaméthylène-mercure) 70

5) Poly(heptaméthylène-mercure)

6) Poly(octaméthylène-mercure) 72

7) Poly(nonaméthylène-mercure) 74

8) Poly(décaméthylène-mercure) 76

IV - Action du mercure sur le p-dilithio-benzène 80

V - Action du mercure sur l'α,α-p-dilithio-xylène

ETUDE DU CYCLO-PENTAMETHYLENE-MERCURE

A - INTRODUCTION 81

B - ETABLISSEMENT DE LA STRUCTURE MOLECULAIRE DU CYCLO-DIPENTAMETHYLENE-MERCURE

I - Masse moléculaire 83

II - Action de l'iodure mercurique

Pages

1) Action d'une mole d'iodure mercurique en présence de deux motifs $-(CH_2)_5-Hg-$

2) Action d'une mole d'iodure mercurique en présence d'un motif $-(CH_2)_5-Hg-$

C - PROPRIETES PHYSIQUES 87

I - Densité 87

II - Solubilités 88

D - PROPRIETES CHIMIQUES

I - Stabilité 88

II - Action des halogènes 89

1) Action de l'iode 89

2) Action du brome 94

III - Action du lithium et du butyl-lithium 98

1) Action du lithium 99

2) Action du butyl-lithium 99

ETUDE DU POLY(PENTAMETHYLENE-MERCURE)

A - PROPRIETES PHYSIQUES 101

I - Fusion

II - Solubilité

III - Fractionnement

IV - Viscosité

V - Masses moléculaires 102

Pages

VI - Relation entre la viscosité intrinsèque et la masse moléculaire 103

B - PROPRIETES CHIMIQUES 104

I - Composition centésimale des poly(penta-méthylène-mercure)

II - Action de la chaleur sur le poly(penta-méthylène-mercure) 108

III - Stabilité du poly(pentaméthylène-mercure) 110

IV - Action des métaux bivalents 111

PROPRIETES DES POLYMERES OBTENUS A PARTIR DE $Li-(CH_2)_n-Li$ OU $n \neq 5$

A - COMPOSITION CENTESIMALE 114

B - STABILITE 115

C - SOLUBILITE

D - DEGRADATION THERMIQUE 116

RESUME DE L'ACTION DU MERCURE SUR LES ORGANO-DI LITHIENS 118

CONCLUSIONS 120

BIBLIOGRAPHIE 124

E R R A T A

Page 18,	ligne	29	: Lire	F = 125°C trouvé
	"	30	: "	Inactif par nature trouvé
Page 47,	"	4	: "	Cas du benzyl-lithium
Page 68,	"	17	: "	52 g
Page 72,	"	3	: "	page 56
Page 102,	"	18	: "	solvant
Page 106,	"	8	: "	$[\eta]$
Page 122,	"	17	: "	$\frac{\eta_{sp}}{c^2}$

DEUXIEME THESE

"LA LIAISON DU CARBONE AVEC LES METAUX
DES GROUPES I_A, II_A et II_B"